

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE COMPACTADOS  
DE FERRO EM DESCARGA ELÉTRICA NA CONFIGURAÇÃO  
ÂNODO –CÁTODO CONFINADO.**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Mecânica

Ivani Teresinha Lawall

**FEVEREIRO 2001**

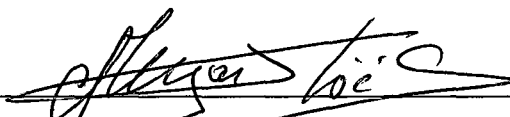
**ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE COMPACTADOS  
DE FERRO EM DESCARGA ELÉTRICA NA CONFIGURAÇÃO  
ÂNODO -CÁTODO CONFINADO.**

**IVANI TERESINHA LAWALL**

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

**DOUTOR EM ENGENHARIA**

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADO EM SUA FORMA  
FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

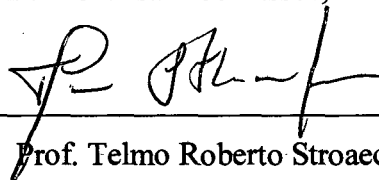


Prof. Joel Louis René Muzart, Dr – Orientador

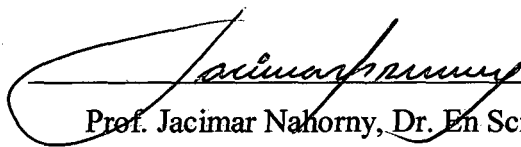


Prof. Júlio César dos Passos, - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA



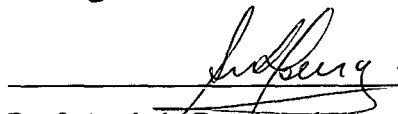
Prof. Telmo Roberto Stroaecker, Dr.Ing.- Relator



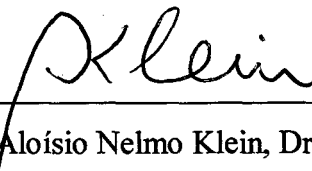
Prof. Jacimar Nahorny, Dr. En Sciénces



Prof. Ana Maria Maliska, Dr. Eng



Prof. Antônio Rogério de Souza, Dr. D' État



Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.- Co-Orientador

Para

Meus pais,

*Ari e Maria Ilse Lawall (in memoriam)*

## **Agradecimentos**

A Deus por tudo.

Ao Professor Dr. Joel L.R.Muzart pela orientação.

Aos alunos Rodrigo Castro, Rodrigo Perito, Henrique

Aos colegas e professores do Laboratório de Plasma,  
LABMAT, Laboratório de Cristais líquidos da UFSC.

Aos técnicos em mecânica Joaquim D. Coelho, João

À professora Ana Maria Maliska

Aos professores do DFIS da UDESC pelo apoio.

À minha família.

Aos amigos de Joinville.

À Vera, Élcio, Bruna, Lizetti, Renata e a Cris.

Ao programa CAPES/PICD



## Índice Geral

<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>1. Introdução e Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2. Metalurgia do Pó e Descargas Elétricas</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Metalurgia do Pó Ferrosa</b>	<b>7</b>
2.1.1. Etapas do Processo de Fabricação de Componentes em Ferro	9
2.1.1.1. - Fabricação de pós e preparação das amostras	9
2.1.1.2 - Compactação	11
2.1.1.3 - Sinterização	12
<b>2.2. Descargas Elétricas</b>	<b>14</b>
2.2.1. Descarga Elétricas em Regime Anormal	16
2.2.1.1 - Bainha Catódica.	17
2.2.1.2 - Regime Luminescente	20
2.2.1.3 - Região Anódica	21
2.2.2 Manutenção da Descarga	21
2.2.3. Interação do plasma com a superfície	22
<b>2.3. Sinterização por Plasma</b>	<b>25</b>
<b>2.4. Nitretação por Plasma</b>	<b>26</b>
2.4.1. Reações com a superfície na nitretação	27
<b>3. Montagem e Procedimento Experimental</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Dispositivo Experimental</b>	<b>28</b>
3.1.1. Câmara da Descarga	30
3.1.2. Sistema de Vácuo e da Mistura Gasosa	33
3.1.3. Fonte de Alta Tensão	34
<b>3.2. Obtenção da Amostra</b>	<b>35</b>
<b>3.3. Procedimento Experimental</b>	<b>36</b>
3.3.1. Sinterização	36
3.3.2. Nitretação	37
3.3.3. Ciclo Único de Sinterização e Nitretação	37
3.3.4. Medida da Temperatura	38
<b>3.4. Caracterização das amostras</b>	<b>41</b>
<b>4. Apresentação e Discussão dos Resultados</b>	<b>43</b>
<b>Parte I- Caracterização da Descarga</b>	<b>44</b>
<b>4.1. Caracterização da descarga elétrica na configuração cátodo</b>	<b>44</b>

<b>4.2. Caracterização da descarga elétrica na configuração ânodo com cátodo de aço ABNT 1020</b>	<b>46</b>
4.2.1. Influência da tensão na temperatura da amostra	46
4.2.2. Influência da pressão na temperatura da amostras	48
4.2.3. Influência da mistura gasosa na temperatura da amostra	49
<b>4.3. Caracterização da descarga para diferentes alturas do cátodo</b>	<b>50</b>
<b>4.4. Conclusão - Parte I</b>	<b>52</b>
<b><i>Parte II - Sinterização por plasma</i></b>	<b>53</b>
<b>4.5. Sinterização por plasma das amostras de ferro puro em configuração cátodo e ânodo com cátodo de aço ABNT 1020</b>	<b>53</b>
<b>4.6. Caracterização superficial do topo das amostras sinterizadas</b>	<b>55</b>
4.6.1. Sinterização em forno	57
4.6.2. Sinterização por plasma na configuração cátodo	58
4.6.3. Sinterização por plasma na configuração ânodo	60
<b>4.7. Estudo da parte lateral das amostras sinterizadas</b>	<b>64</b>
<b><i>Parte III - Sinterização por plasma das amostras de ferro na configuração ânodo com cátodo de aço inox, visando o enriquecimento superficial de amostra via pulverização catódica com redeposição no ânodo (amostra)</i></b>	<b>70</b>
<b>4.8. Espectroscopia de emissão ótica</b>	<b>71</b>
4.8.1. Identificação das espécies presentes no plasma	72
4.8.2. Evolução da intensidade das linhas espectrais do argônio, cromo e ferro em função da pressão	74
4.8.3. Evolução da intensidade das linhas espectrais do argônio, cromo e ferro em função da temperatura da amostra.	75
<b>4.9. Caracterização da amostra</b>	<b>77</b>
4.9.1. Variação da concentração dos elementos cromo e níquel em função da pressão	77
4.9.2. Variação da concentração do cromo em função da temperatura de sinterização	84
4.9.3. Variação da concentração do cromo em função da tempo	90
4.9.4. Variação da concentração de cromo em função do fluxo da mistura gasosa	93
4.9.5. Variação da concentração do cromo em função da mistura gasosa	94
<b>4.10. Conclusão</b>	<b>95</b>
<b><i>Parte IV - Nitretação por plasma das amostras sinterizadas</i></b>	<b>97</b>
<b>4.11. Estudo da nitretação por plasma na configuração cátodo, de amostras sinterizadas nos processos plasma e convencional</b>	<b>98</b>
<b>4.12. Estudo da sinterização e nitretação por plasma na configuração ânodo com cátodo externo de aço ABNT 1020 e 310</b>	<b>100</b>
<b>5. Conclusão</b>	<b>103</b>
<b>6. Bibliografia</b>	<b>106</b>

## RESUMO

A sinterização por plasma é processada em descarga elétrica em regime anormal, à baixa pressão (3 - 12 Torr) e mistura gasosa composta por um gás reativo (hidrogênio) e um gás inerte (argônio), ambos de alta pureza, os quais garantem atmosferas de tratamento de alta qualidade. Neste trabalho foi estudada: a) a sinterização por plasma em amostras compactadas de ferro na configuração ânodo; b) enriquecimento superficial com elementos de liga provenientes do cátodo durante a sinterização e c) o processo de sinterização seguido do tratamento superficial de nitretação por plasma num ciclo térmico único.

São apresentados, inicialmente, resultados da caracterização da descarga elétrica, em particular, a evolução da temperatura e densidade de corrente em função da pressão, da mistura gasosa e da tensão aplicada ao cátodo.

A caracterização das amostras e caracterização do perfil dos elementos de liga Cr e Ni, obtidos durante o enriquecimento superficial, foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura e microsonda de energia dispersiva.

Os mecanismos de sinterização superficiais são discutidos com base nos resultados da caracterização microestrutural das amostras sinterizadas em forno, por plasma na configuração cátodo e ânodo.

É mostrado que através do efeito de pulverização catódica, o elemento cromo é depositado na superfície da amostra e por difusão durante a sinterização, forma uma camada enriquecida de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

Finalmente são mostrados resultados de sinterização seguido do tratamento superficial de nitretação por plasma num ciclo térmico único. Na sinterização e nitretação na configuração cátodo, foi observada uma camada composta densa e de maior espessura que a amostra sinterizada em forno. Na sinterização e nitretação na configuração ânodo, com a introdução do

elemento cromo, foi observado um aumento tanto na microdureza como na espessura da camada.

## ABSTRACT

Plasma sintering is developed under abnormal glow discharge, at low pressure (3 – 12 Torr) and gas mixture constituted of a reactive gas (hydrogen) and an inert gas (argon). Both gases have high level purity that makes viable high quality atmospheres of treatment. This experiment studied: a) plasma sintering of compacted iron samples in anode configuration; b) surface enrichment through alloy elements resultant of the sputtering of atoms from the cathode during the sintering and c) the sintering process followed by the nitriding treatment by plasma in a unique thermal cycle.

The results are presented, specifically the temperature evolution and the current density as a function of the pressure, the gaseous mixture and the tension applied to the cathode.

The samples characterization and identification of alloy elements Cr and Ni, obtained during the surface enrichment, were measured by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Microprobe Analys.

The surface sintering mechanisms are discussed based on the results of microstructure, which were sintered in the conventional furnace, by plasma in cathode and anode configuration.

It is shown that through sputtering, the chrome element is deposited in the sample surface and by diffusion during the sintering, a nearly 20  $\mu\text{m}$  enriched layer is formed.

Finally, results of sintering followed by surface treatment of plasma nitriding in a unique thermal cycle are shown. For sintering and nitriding on cathode configuration, it was observed a denser and thicker compound layers than the sample sintered in conventional furnace. For sintering and nitriding carried out at anode configuration, with addition of chrome element, it was observed no increase in hardness as well as in the layer thickness.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Corrente em função da tensão em uma descarga c.c.[25].	15
<b>Figura 2.2</b> - Distribuição do potencial em uma descarga anormal [25].	17
<b>Figura 2.3</b> – Descrição da perda de elétrons e íons na descarga [25]	22
<b>Figura 2.4</b> - Interação íon, molécula e matéria.	23
<b>Figura 3.1</b> - Desenho do reator para o processo de sinterização e nitretação por plasma.	29
<b>Figura 3.2</b> - Câmara de Vácuo.	31
<b>Figura 3.3</b> - Esquema experimental da configuração cátodo	32
<b>Figura 3.4</b> - Esquema experimental da configuração ânodo-confinado	33
<b>Figura 3.5:</b> Corrente e tensão em função do tempo.	34
<b>Figura 3.6:</b> Microscopia Eletrônica do pó de ferro.	35
<b>Figura 3.7:</b> Ciclo de processamento sinterização e nitretação (ciclo único).	38
<b>Figura 3.8</b> – Montagem Experimental para controle e medida de temperatura.	39
<b>Figura 3.9:</b> Medida de temperatura do cátodo e do ânodo.	40
<b>Figura 4.1</b> - Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da tensão. A descarga foi gerada em fluxo de 4 cm <sup>3</sup> /s, na pressão de 10,0 Torr (1330 Pa) e com mistura gasosa de 80% Ar e 20% H <sub>2</sub> na configuração cátodo.	45
<b>Figura 4.2</b> - Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da variação da tensão com fluxo de 4 cm <sup>3</sup> /s, pressão de 10,0 Torr (1330 Pa) e com mistura gasosa de 80% Ar e 20% H <sub>2</sub> e cátodo de h =15,0 mm na configuração ânodo.	46
<b>Figura 4.3</b> - Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da pressão, com fluxo de 4 cm <sup>3</sup> /s, tensão de 300 Volts e com mistura gasosa de 80 % Ar + 20 % H <sub>2</sub>	48
<b>Figura 4.4</b> - Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da mistura gasosa em fluxo de 4 cm <sup>3</sup> /s, pressão de 10,0 Torr, tensão de 300 Volts e altura do cátodo de h=15mm.	50
<b>Figura 4.5</b> - Evolução da temperatura em função da tensão com pressão de 3,0 Torr, mistura gasosa de 80% Ar + 20% H <sub>2</sub> , em fluxo de 4 cm <sup>3</sup> /s para cátodo de h =15, 25 e 35mm	51
<b>Figura 4.6</b> - Evolução da temperatura em função da tensão, com mistura gasosa de 80% Ar e 20% H <sub>2</sub> em fluxo de 4 cm <sup>3</sup> /s na pressão de 9,0 Torr, para cátodo de h =15, 25 e 35mm.	52

- Figura 4.7** — Microscopia eletrônica da superfície do topo das amostras de ferro puro sinterizada, durante 1 hora, na temperatura de  $1150^{\circ}\text{C}$ , (a) aspecto geral e em (b) detalhes da superfície, sinterização no forno (1), sinterização por plasma na configuração cátodo (2) e na configuração ânodo (3). \_\_\_\_\_ 56
- Figura 4.8** - Esquema do transporte de matéria na superfície da amostra no processo de sinterização por plasma na configuração cátodo. \_\_\_\_\_ 58
- Figura 4.9** - Esquema de aquecimento e transporte de matéria no processo de sinterização por plasma na configuração ânodo. \_\_\_\_\_ 61
- Figura 4.10** – Microestrutura da seção transversal do topo de amostras de ferro puro sinterizado, a  $1150^{\circ}\text{C}$  em 1 hora no: forno elétrico (a), por plasma na configuração cátodo (b) e na configuração ânodo (c). \_\_\_\_\_ 63
- Figura 4.11** – Microscopia eletrônica da superfície da amostra sinterizada de ferro puro em: forno convencional (a), por plasma na configuração cátodo (b) e na configuração ânodo (c). 65
- Figura 4.12**– Microestrutura da região da lateral da amostra de ferro puro sinterizado: forno elétrico (a), plasma na configuração cátodo (b), e na configuração ânodo (c). \_\_\_\_\_ 66
- Figura 4.13** – Perfil de porosidade da superfície lateral das amostras sinterizadas nos três processos: forno elétrico, plasma configuração cátodo e plasma configuração ânodo. \_\_\_\_\_ 69
- Figura 4.14** – Posição de medidas da composição química: (a) superfície (b) seção transversal. \_\_\_\_\_ 71
- Figura 4.15** – Espectro identificando as linhas do ferro e argônio na faixa do comprimento de onda de 400 e 440 nm. \_\_\_\_\_ 73
- Figura 4.16** – Espectro identificando a linha do cromo na faixa do comprimento de onda entre 520 e 524 nm. \_\_\_\_\_ 73
- Figura 4.17** – Evolução de intensidade das linhas espectrais Fe, Ar e Fe em função da pressão de sinterização, em  $1150^{\circ}\text{C}$ , fluxo de  $4\text{ cm}^3/\text{s}$  com atmosfera de 80 % de Ar + 20 %  $\text{H}_2$ . \_\_\_\_\_ 75
- Figura 4.18** – Evolução da intensidade das linhas espectrais do cromo, argônio e do ferro em função da temperatura de sinterização na pressão de 10 Torr, em atmosfera gasosa de 80 % de Ar + 20 %  $\text{H}_2$  e fluxo de  $4\text{ cm}^3/\text{s}$ . \_\_\_\_\_ 76
- Figura 4.19** – Microscopia eletrônica do topo da superfície das amostras sinterizadas a 3(a-1), 6 (a-2) e 10 Torr (a-3), na configuração ânodo com cátodo de aço inoxidável e o respectivo espectro por energia dispersiva da região (b). \_\_\_\_\_ 78

- Figura 4.20** – Influência da pressão sobre a concentração de cromo, níquel e oxigênio na superfície da amostra. \_\_\_\_\_ **80**
- Figura 4.21** – Micrografia da seção transversal da amostra sinterizada na pressão de 3 (a-1), 6 (a-2) e 10 (a-3) Torr, na temperatura de 1150 °C, durante 30 minutos com o respectivo espectro da concentração de elementos. \_\_\_\_\_ **82**
- Figura 4.22** – Perfis de concentração de Cr e Ni das amostras: (a) processada a 3 Torr e (b) processada a 10 Torr. \_\_\_\_\_ **83**
- Figura 4.23** – Variação da área sob o perfil de concentração de Cr em função da pressão. \_\_\_\_\_ **84**
- Figura 4.24** – Imagens da superfície do topo de amostras sinterizadas a uma pressão de 10 Torr, durante 30 minutos em atmosfera de 80 % de Ar + 20% H<sub>2</sub> e temperaturas de: (a) 1200 °C, (b) 1150 °C, (c) 1100 °C, (d) 1050 °C, (e) 1000 °C. \_\_\_\_\_ **86**
- Figura 4.25** – Espectro identificando os elementos na superfície das amostras sinterizadas a: a) 1000 °C, b) 1100 °C e (c) 1200 °C. \_\_\_\_\_ **87**
- Figura 4.26** – Perfil de concentração interna do cromo em função do aumento da temperatura para: (a) 1000 °C, (b) 1100 °C e (c) 1200 °C. \_\_\_\_\_ **88**
- Figura 4.27** - Influência da temperatura sobre: (a) a concentração de cromo na superfície da amostra, (b) a área sob o perfil de concentração de Cr. \_\_\_\_\_ **89**
- Figura 4.28** – Imagens da superfície das amostras sinterizadas a 1150 °C, a uma pressão de 10 Torr em tempos de: (a) 60 minutos, (b) 40 minutos, (c) 30 minutos e (d) 15 minutos. \_\_\_\_\_ **90**
- Figura 4.29** – Variação da concentração de cromo na superfície da amostra em função do tempo. \_\_\_\_\_ **91**
- Figura 4.30** - Perfis de concentração de cromo em amostras sinterizadas durante: (a) 15 minutos e (b) 60 minutos \_\_\_\_\_ **92**
- Figura 4.31** – Evolução da área sob o perfil de concentração de cromo em função do tempo de sinterização. \_\_\_\_\_ **92**
- Figura 4.32** – Influência do fluxo sobre: (a) a concentração de cromo na superfície da amostra e (b) a área sob o perfil de concentração de Cr. \_\_\_\_\_ **93**
- Figura 4.33** – Influência da mistura gasosa sobre: a concentração de cromo na superfície da amostra. \_\_\_\_\_ **94**



**Figura 4.34** – Perfil de concentração interno do cromo nas amostras sinterizadas na pressão de 10 Torr, a 1150 °C, durante 40 minutos em mistura gasosa: (a) 50 % Ar + 50 % H<sub>2</sub> e (b) 70% Ar +30 % H<sub>2</sub>. \_\_\_\_\_ **95**

**Figura 4.35** — Micrografia da superfície da amostra nitretada por plasma na configuração cátodo, sendo sinterizada nas seguintes condições: forno (a), por plasma na configuração cátodo (b) \_\_\_\_\_ **98**

**Figura 4.36** — Imagem da camada nitretada por plasma na configuração cátodo, sendo sinterizada nas seguintes condições: forno (a), por plasma na configuração cátodo (b) \_\_\_\_\_ **99**

**Figura 4.37** - Micrografia da camada nitretada da amostra de ferro sinterizada com cátodo de aço ABNT 1020 (a) e aço ABNT 310 (b) \_\_\_\_\_ **101**

**Figura 4.38** – Perfil de microdureza das amostras sinterizadas e nitretadas por plasma num ciclo único com cátodo aço ABNT 1020 e aço inoxidável ABNT 310. \_\_\_\_\_ **102**

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Composição do pó de Ferro ASC 1000 C.	<b>35</b>
<b>Tabela 4.1</b> – Perfis de porosidade para o processamento de sinterização em fornos, por plasma na configuração cátodo e configuração ânodo.	<b>68</b>
<b>Tabela 4.2</b> – Comprimento de onda das linhas espectrais identificadas por espectroscopia ótica.	<b>72</b>
<b>Tabela 4.3</b> - Microdureza Vickers medida na camada composta de amostras sinterizadas em forno e por plasma na configuração cátodo	<b>100</b>

# INTRODUÇÃO

## *1. Introdução e Objetivos*

Dentre os processos de fabricação o processamento de materiais a partir de pós vem crescendo de importância em decorrência do elevado estado de desenvolvimento tecnológico mundial, que exige materiais de elevado desempenho funcional, projetados especificamente para cada aplicação particular. A grande vantagem do processamento a partir de pós reside na sua flexibilidade no projeto e controle da microestrutura do material, este fato é, freqüentemente, fator determinante na escolha do processo de fabricação. Além disso, na fabricação de produtos acabados (peças), a facilidade e flexibilidade na obtenção das geometrias (shaping) via pó, conferem a este processo de fabricação a vantagem adicional da elevada produtividade.

O processamento de materiais a partir de pó envolve tanto o processamento cerâmico (materiais cerâmicos) como as técnicas da metalurgia do pó (metais e suas ligas e compósitos particulados).

A grande facilidade de automação do processo traz vantagens econômicas para a produção seriada de peças de Ferro e Aço e outras ligas metálicas por metalurgia do pó (componentes sinterizados), embora exista um número maior de processos de fabricação viáveis tecnicamente para a sua produção, no entanto, geralmente com maiores custos. A maior demanda de Ferro e aço sinterizados está na indústria automobilística, a qual compreende produtos desde peças pequenas, até os componentes como bielas de motor, êmbolos de amortecedores e anéis separadores/sincronizadores de caixa de câmbio.

A medicina também faz uso de materiais sinterizados, como por exemplo, próteses ortopédicas em ligas de Ti [1] sinterizadas. A odontologia faz implantes de Ti e de pequenos componentes tipo tensores sendo usados como corretivos na arcada dentária, produzidos em aço inoxidável sinterizado [2]. Os fabricantes de eletrodomésticos, áudios, vídeos, armamentos leves, setores de alta tecnologia como a indústria da informática (hardware) e aeronáutica/aeroespacial [3], também são usuários de produtos da metalurgia do pó.

A versatilidade do controle microestrutural dos componentes sinterizados é consequência de vários fatores, tais como:

- composição química (tipo de elementos de liga presentes, tipo de metal, pureza química dos pós);
- parâmetros de processamento (pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização, sinterização no estado sólido ou líquido); e
- características dos pós utilizados (tamanho e distribuição de tamanho de partículas, compressibilidade, superfície específica livre).

Quaisquer alterações nestes parâmetros interferem na cinética de sinterização, sendo possível, conseqüentemente, programar e estabelecer a microestrutura da peça, de acordo com a necessidade prevista pela aplicação específica.

Industrialmente os elementos de liga mais utilizados na metalurgia do pó ferrosa são Ni, Cu, C, P e Mo. Uma série de outros elementos tais como Si, Mn, Ti, V, Al e Cr foram amplamente investigados na metalurgia do pó ferrosa e apresentam bons resultados como elementos de liga de aços sinterizados; no entanto, estes não passaram ao uso industrial em larga escala devido a sua elevada afinidade pelo oxigênio, exigindo atmosferas de

sinterização puras e, conseqüentemente, mais caras e de difícil manutenção em fornos contínuos industriais.

Uma das características dos materiais sinterizados que os diferencia dos materiais obtidos por outros processos de fabricação é a presença de poros residuais. O percentual volumétrico de poros residuais, seu tamanho e sua forma influenciam o comportamento mecânico do componente sinterizado. Assim, há a necessidade de controlar este parâmetro em função da aplicação específica do componente. Quando se requer elevada resistência à fadiga e à corrosão são necessários tratamentos termoquímicos de endurecimento superficial, como por exemplo, a nitretação e a cementação, visando melhorar o desempenho dos componentes em relação às propriedades citadas.

As técnicas de tratamento termoquímico tradicionais, como a nitretação e a cementação líquida e gasosa, apresentam dificuldades quando do uso no tratamento de materiais que apresentam poros do tipo interconecto (comunicante ou aberto); os sais e gases infiltram para o interior do material via poros comunicantes ocasionando cementação e/ou nitretação indesejável no interior do componente. Além disso, sais podem ficar retidos no interior da peça, vindo a exudar posteriormente quando a peça já está instalada e em serviço, provocando efeitos corrosivos indesejados. Os processos termoquímicos iônicos (via plasma) não apresentam estes problemas e, portanto, são mais indicados para materiais que possuem poros comunicantes em sua microestrutura. A utilização do processo plasma nos tratamentos termoquímicos de aços sinterizados é bem conhecida, com muitos trabalhos publicados [4-19].

No Brasil, vários laboratórios já se dedicaram ao estudo do uso dos processos de nitretação e cementação via plasma; entre estes, os que mais intensamente se

dedicaram ao assunto foram o LAMEF da UFRGS e o LABMAT/Grupo de Plasmas da UFSC. Na UFSC consolidou-se um grupo de pesquisa que vem atuando na linha de pesquisa intitulada “tecnologia de plasmas aplicada a materiais” desde meados da década de 80 [20-23]. O plasma vem sendo utilizado tanto para o tratamento superficial (nitretação, cementação e nitro-cementação) como para a sinterização de materiais produzidos a partir de pós. Um dos argumentos favoráveis à sinterização via plasma é a elevada pureza da atmosfera de sinterização possível de ser obtida em reator de plasma, como o processo trabalha em baixa pressão (3 a 15 Torr) e consome pouco gás, permite o uso, com economicidade, de gás de alta pureza. Para a sinterização dos metais (e suas ligas) que formam óxidos muito estáveis e, conseqüentemente, exigem atmosferas de sinterização de elevada pureza em relação a contaminantes oxidantes ( $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ ), a sinterização por plasma torna-se especialmente atrativa.

O atual estágio de desenvolvimento das técnicas de tratamento superficial por difusão e por deposição assistidas por plasma tem demonstrado que a qualidade e as propriedades das camadas obtidas dependem decisivamente das condições iniciais de limpeza das superfícies [24]. Atualmente vem sendo pesquisada a possibilidade de se realizar tratamentos combinados de sinterização seguida de tratamento de nitretação em um ciclo único de processamento, isto evita qualquer necessidade de limpeza intermediária e torna o tratamento mais econômico.

Em função destas características, vislumbrou-se a possibilidade do desenvolvimento do seguinte processo de fabricação alternativo: através do posicionamento do compactado de ferro (amostra) no ânodo, envolto pelo cátodo, promove-se a sinterização com alteração concomitante da composição química superficial do compactado; após a etapa de

sinterização, no mesmo ciclo térmico, segue a etapa da nitretação.

Neste processo inovador utiliza-se um pequeno fluxo de mistura gasosa de alta pureza, não havendo, portanto riscos de oxidação, podendo-se desta forma viabilizar a introdução de elementos de liga nitretantes no Fe, como por exemplo, os elementos Ti, V, Cr, Si, Al. Estes elementos de liga, como já mencionado acima, normalmente não são utilizados em aços sinterizados produzidos em fornos convencionais, nos quais não se consegue manter o potencial químico da atmosfera de sinterização suficientemente baixo para evitar a oxidação dos mesmos.

Sob este ponto de vista, a sinterização via plasma, ou seja, utilizando descargas elétricas de corrente contínua ou pulsada dentro do regime anormal [25-29] apresenta uma série de vantagens e se apresenta especialmente indicada para a produção de materiais gradientes, como o caso específico aqui em desenvolvimento; a produção de aço sinterizado com a camada superficial do componente enriquecida com elementos formadores de nitretos, como Al, Ti, Cr e outros, processando-se a sinterização, o enriquecimento superficial e a nitretação num único ciclo térmico, adequando-se aspectos de projeto do material com os diversos parâmetros do processo.

Portanto, os objetivos principais deste trabalho são:

- Estudar o processo de sinterização com a amostra colocada no ânodo.
- Sinterizar ferro puro com incorporação de elementos de liga formadores de nitretos na camada superficial durante a sinterização por plasma, na configuração ânodo.
- Nitretar as amostras, logo após a sinterização, no mesmo ciclo térmico, mantendo na temperatura de nitretação, durante a fase de

esfriamento a partir da temperatura de sinterização.

De forma resumida, os estudos desenvolvidos foram:

- Caracterização da descarga elétrica;
- Sinterização por plasma das amostras de ferro puro em configuração cátodo e ânodo com cátodo de aço ABNT 1020;
- Enriquecimento superficial da amostra de ferro puro durante a sinterização por plasma na configuração ânodo com cátodo de aço inoxidável ABNT 310;
- Sinterização por plasma seguida da nitretação por plasma das amostras sinterizadas, em um ciclo térmico único.



## METALURGIA DO PÓ E DESCARGAS ELÉTRICAS

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura sobre a sinterização e tratamentos superficiais por plasma, bem como uma descrição sucinta do processamento de componentes ferrosos via metalurgia do pó. Quando se trata de materiais metálicos ferrosos (componentes em ferro puro e ligas ferrosas, com e sem carbono) estamos numa sub-área da metalurgia do pó chamada, normalmente, pelos especialistas da área, de metalurgia do pó ferrosa. Isto decorre do fato de que, no processamento de materiais a partir de pós, onde se enquadram as técnicas da metalurgia do pó, cada grupo específico de materiais apresenta aspectos particulares levando a rotas de processamento diferenciadas entre si, não só pelos parâmetros de processamento, mas também por etapas específicas, além das etapas básicas, comuns a todos os materiais processados a partir de pós. No caso da metalurgia do pó, consagrou-se o uso do termo aço sinterizado também para as ligas ferrosas que não contém carbono em sua composição (ao contrário do que ocorre na metalurgia tradicional).

### *2.1 Metalurgia do Pó Ferrosa*

A metalurgia do ferro surgiu há cerca de 6000 A.C., quando uma mistura de carvão de lenha, num forno primitivo, permitia obter, a baixas temperaturas, lingotes de ferro pastoso facilmente forjável; este era transformado em peças diversas mediante martelamento. Este tipo de lingote é considerado o mais antigo dos produtos sinterizados, pois era processado no estado sólido, a partir de pó de óxido de ferro e carvão. No entanto,

a metalurgia do pó tal como conhecida hoje, desenvolveu-se ao longo dos últimos 130 anos, especialmente a partir de 1930.

Como já comentado na introdução, a fabricação de peças de ferro e aço pelas técnicas da metalurgia do pó apresenta custos significativamente mais baixos do que por outros processos de fabricação, tais como fundição e conformação mecânica, quando da produção de grandes séries de peças iguais com estreitas tolerâncias dimensionais e com formas (geometrias) de média a alta complexidade. Trata-se, em princípio, de peças pequenas; o peso médio tomado entre as diversas peças em produção industrial é da ordem de 100 gramas.

Tanto o crescimento da qualidade dos pós utilizados quanto o aperfeiçoamento das técnicas de compactação e de sinterização evoluíram muito nas últimas três décadas; tais avanços resultaram, progressivamente, na obtenção de componentes com performance cada vez maior. Adicionalmente, a necessidade crescente de diminuir custos de fabricação, imposta pela globalização da economia, bem como o crescimento da demanda por peças, decorrente da expansão constante da economia mundial, ocasionou um contínuo crescimento da metalurgia do pó e do consumo de materiais sinterizados.

Dentre os diversos materiais sinterizados, os produtos ferrosos (metalurgia do pó ferrosa, ferro e aços sinterizados) representam uma boa fatia do mercado, com uma produção de aproximadamente 4,7 bilhões de dólares.

### ***2.1.1 – Etapas do processo de Fabricação de Componentes por metalurgia do pó ferrosa.***

As etapas básicas no processo de fabricação de peças sinterizados em Fe e aço são:

- obtenção dos pós;
- mistura dos pós;
- compactação ou conformação dos pós (shaping);
- sinterização;
- calibração e, eventualmente, outras operações complementares

#### **2.1.1.1 - Fabricação de pós e preparação das misturas**

Vários processos alternativos de fabricação de pós de ferro e pós de elementos de liga para serem utilizados na fabricação de aços sinterizados se estabeleceram em escala industrial. Cada processo origina pós com um conjunto de características específicas, particulares do processo. Assim, a escolha do processo de fabricação do pó depende das características e das propriedades do pó resultante; o pó é escolhido em função da aplicação. A escolha do pó, em função das suas características é de fundamental importância no processo de fabricação via metalurgia do pó, pois delas dependem as propriedades físicas e mecânicas do material sinterizado, as quais devem ser projetadas para a aplicação específica do componente. As tecnologias básicas para a fabricação de pó de ferro são: atomização de metal líquido, redução do óxido de Fe no estado sólido através de C e H<sub>2</sub> ou a combinação desses dois métodos [30, 31].

No caso da metalurgia do pó ferrosa, quando da utilização de técnicas de

compactação, o tamanho de partícula dos pós de ferro utilizados situa-se entre aproximadamente 30 a 200 $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de partícula próximo aos 80 $\mu\text{m}$ . Os pós dos elementos de liga, adicionados ao pó de ferro para a formação da composição da liga prevista no projeto do componente, apresentam, em geral, tamanho de partícula menor que 40 $\mu\text{m}$ . [32], pois na etapa de mistura é necessário alcançar elevada homogeneidade, se o pó do elemento de liga tiver tamanho de partícula maior, aumenta o livre caminho médio entre as partículas de pó de liga na mistura. Isto interfere negativamente na cinética de homogeneização ou formação da liga propriamente dita, por interdifusão, na etapa de sinterização posterior. A mistura adequada dos pós, na proporção desejada, é essencial pois uma mistura heterogênea originará uma microestrutura também heterogênea durante a formação da liga na sinterização.

Na fabricação via moldagem por injeção de pós, utiliza-se preferencialmente pós produzidos pelo processo Carbonila e seu tamanho médio de partícula situa-se ao redor de 12 a 15 $\mu\text{m}$ . Neste caso, os pós utilizados são mais finos para melhorar o comportamento reológico na injeção.

Na etapa de mistura, além de serem adicionados os elementos de liga, é também adicionado um lubrificante sólido (ex.: estearato de zinco em teores de 0,6 a 1% em peso) cuja função é diminuir o atrito, durante a compactação, das partículas com a parede da matriz e das partículas entre si; além disso, tem a função de diminuir a carga de extração, pois o compactado verde possui resistência muito baixa, sendo susceptível ao trincamento quando a extração é dificultada. O lubrificante não faz parte da composição final da liga, sendo removido por volatilização durante o ciclo de sinterização.

### 2.1.1.2 - Compactação

Na compactação ocorre a densificação do pó e a obtenção da geometria ou forma do componente, com as dimensões a verde do mesmo; a densidade relativa aparente de pós de Ferro utilizados industrialmente, que se situa entre 1,8 a 3,0 g/cm<sup>3</sup> (dependente do tipo de processo utilizado na sua fabricação), passa para valores entre 6,5 e 7,3 g/cm<sup>3</sup> após a compactação do componente (agora chamada densidade relativa a verde). A densidade a verde alcançada depende da pressão de compactação, do tipo de compactação e da ductilidade dos pós utilizados. Busca-se um determinado valor de densidade a verde em função da especificação definida no projeto do componente.

Durante a etapa posterior, a sinterização, as dimensões sofrem variações que dependem da liga utilizada, da densidade inicial (densidade a verde) e dos parâmetros de sinterização. Assim, o projeto do ferramental de compactação deve considerar estas variações dimensionais. Pequenos desvios das dimensões em relação às especificadas no projeto do componente podem ser corrigidas facilmente por uma etapa de calibração, após a sinterização.

Existem várias técnicas alternativas de compactação, como:

- Compactação isostática;
- Compactação uniaxial em matrizes;
- Injeção de pós;
- Laminação de pós;
- Extrusão de pós, etc.

As propriedades do produto final irão depender da forma de compactação da

pressão utilizada, bem como, da compressibilidade dos pós de ferro e pós dos elementos de liga adicionados. Quanto maior a ductilidade dos pós, maior a densidade relativa a verde. No caso de fabricação de componentes acabados (peças) deseja-se, alcançar a maior densidade possível para que as variações dimensionais durante a etapa posterior, a sinterização, sejam as menores possíveis, diminuindo a necessidade de correções dimensionais por calibração.

No caso da metalurgia do pó ferrosa, a técnica mais utilizada é a compactação uniaxial em matriz, devido sua facilidade de automação e baixo custo. Esta é, geralmente, realizada a frio por meio de um sistema matriz – punções, onde a carga é aplicada de forma uniaxial com efeito duplo (matriz flutuante) [22]. A densidade pode alcançar até 92% da densidade teórica; densidades maiores, em torno de 95 – 96 % da densidade teórica do ferro, podem ser obtidas por meio de dupla compactação.

#### **2.1.1.3- Sinterização:**

A sinterização é definida como sendo um tratamento térmico onde, por transporte de matéria, ocorre a formação da continuidade da matéria nos contatos entre as partículas e a alteração da geometria dos poros. Na compactação forma-se contatos mecânicos entre as partículas; na sinterização, por transporte de massa, ocorre a formação de continuidade de matéria nestes contatos (formação de necks) e posterior crescimento dos mesmos [33-37]. No estágio avançado do processo, em função do crescimento contínuo dos contatos, não se consegue mais distinguir as partículas individualmente; assim, uma nova rede coerente de poros é formada. Paralelamente ocorre crescimento de tamanho de grão, interdifusão,

com conseqüente formação de liga (em caso de misturas de pós); portanto, na sinterização surge uma nova microestrutura [38-44]. Finalmente os poros perdem a comunicação com os demais, devido ao crescimento dos contatos. Para diminuir a energia livre superficial dos poros ocorre o seu arredondamento. Os poros menores passam a serem absorvidos lentamente pelos maiores (coalescimento dos poros). Obtém-se um corpo “bifásico” onde os poros constituem uma fase descontínua ou inclusa, e o material uma fase contínua. A microestrutura da fase contínua (fases presentes, tamanho de grão, etc.) depende, além dos parâmetros de processamento, da composição da liga. Tendem a formar-se, aquelas fases previstas no diagrama de fases do sistema de liga em questão, embora na prática, os tempos e as temperaturas de sinterização praticados não permita alcançar o equilíbrio final previsto no diagrama de equilíbrio.

O tratamento térmico de sinterização é realizado com controle do tempo, da temperatura e da atmosfera. No caso de ligas a sinterização é um processo complexo, resultando em mudanças estruturais (formação de novas fases) decorrentes das reações físico-químicas entre as partículas. Esses fenômenos podem ocorrer tanto no estado sólido quanto na presença de fase líquida. No estado sólido, para materiais monocomponentes, a força motriz do processo é o excesso de energia livre, associado à superfície específica livre dos pós e aos demais defeitos cristalinos existentes nos pós ou decorrentes da deformação plástica ocorrida na compactação dos mesmos.

Os mecanismos de transporte de matéria, no caso da sinterização de metais e ligas metálicas são:

- escoamento plástico ou viscoso;
- evaporação e recondensação;

- difusão atômica (volumétrica, superficial e de contorno de grão).

No caso da utilização de misturas de pós, o grau de homogeneização alcançado na sinterização depende do tamanho de partícula tanto dos pós da matriz como dos pós dos elementos de liga, além da composição química e dos parâmetros do processo de sinterização. Pós mais finos, além de diminuir a distância de difusão para a homogeneização da liga, aumentam a cinética de sinterização devido a sua maior superfície livre específica, força motriz do processo, uma vez que esta é inversamente proporcional ao tamanho da partícula [31]. O grau de homogeneização alcançado na sinterização de misturas de pós influencia as propriedades do material [45- 47].

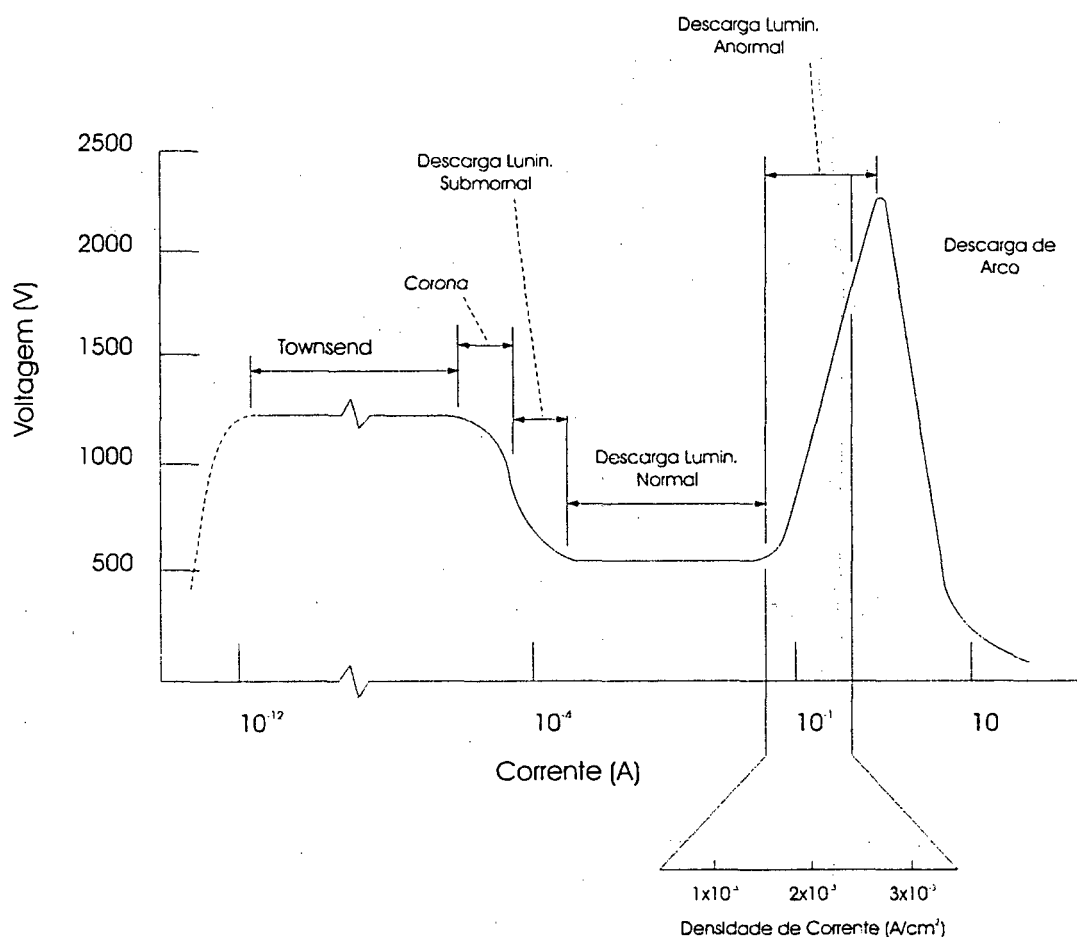
Na metalurgia do pó ferrosa são adotadas como condições usuais para a sinterização temperaturas entre 1100 e 1300 °C, tempos entre ½ e 1 hora e atmosferas contendo hidrogênio (H<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e/ou monóxido de carbono (CO). A sinterização é um processo complexo, porém foge do objetivo inicial desta revisão uma abordagem mais profunda, pois é discutido no capítulo resultados e discussões. A descrição e discussão de aspectos de ordem cinética e termodinâmica ligados à sinterização e homogeneização podem ser encontrada em um grande número de trabalhos, como por exemplo, em Brunatto [22].

## ***2.2 - Descargas Elétricas***

A descarga elétrica é formada através da aplicação de uma tensão entre dois eletrodos na presença de um gás a baixa pressão[25,48]. Sua característica depende



das dimensões e material dos eletrodos, da natureza e pressão do gás e da tensão aplicada. Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente, vários regimes de descarga podem ser obtidos, conforme pode ser visto na figura 2.1 [25].



**Figura 2.1** - Corrente em função da tensão em uma descarga c.c. [25].

Logo que a tensão é aplicada, surge uma pequena corrente elétrica. Isso é devido a presença de um pequeno número de íons e elétrons gerados por vários processos como, por exemplo, ionização por radiação cósmica ou por choque entre partículas do gás. No início a corrente é aproximadamente constante. Com o aumento de tensão, transfere-se energia para as partículas carregadas de modo que elas possam produzir mais partículas carregadas por colisão com os eletrodos (emissão de elétrons secundários) e com átomos neutros do

gás. Mais cargas são criadas e ocorre um aumento uniforme da corrente. Esta região é conhecida como descarga Townsend. Quando o número de elétrons e íons gerados é suficiente para compensar as perdas, a descarga é auto-sustentada. O gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente aumenta abruptamente, a descarga é então chamada de descarga normal. Nesse regime, a região luminescente não envolve a totalidade do cátodo. Aumentando-se a potência aplicada, cresce o recobrimento do cátodo pela região luminescente, sendo característica desta região que a voltagem da descarga permaneça constante com a variação da corrente. Após a descarga cobrir toda a superfície do cátodo, o aumento da voltagem produz um aumento correspondente na corrente da descarga. Este regime, é chamado de descarga anormal. Quando a densidade de corrente alcança valores em torno de  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , a temperatura do cátodo aumenta e, além de elétrons secundários, são emitidos elétrons termoiônicos, promovendo outra avalanche e forma-se uma descarga de arco de baixa voltagem e alta corrente. A descarga de arco deve ser evitada para não danificar o cátodo já que podem ser alcançadas temperaturas acima de  $5000^\circ\text{C}$  [29].

A sinterização e nitretação por plasma são processadas em regime de descarga anormal. A seguir apresenta-se uma descrição detalhada deste regime.

### **2.2.1. - Descarga elétrica em regime anormal**

Numa descarga em regime anormal, com o cátodo ligado ao potencial negativo da fonte e o ânodo aterrado, três regiões distintas podem ser observadas: a região catódica, a região luminescente e a região anódica. A distribuição de potencial é representada no

gráfico da figura 2.2.

Na região luminescente o plasma é eletricamente neutro, permanecendo em um potencial  $V_p$  (potencial do plasma), que é da ordem de 10 V [25]. Na bainha anódica o potencial decresce de  $V_p$  até zero e na região catódica é observada uma queda de potencial muito grande, de  $V_p$  até o potencial negativo do cátodo determinado pela tensão da fonte. Nesta região os íons positivos são acelerados em direção ao cátodo, adquirindo alta energia cinética. Na região luminescente ocorrem principalmente reações de excitação e ionização e na região anódica a pequena queda de potencial favorece o transporte de íons de baixa energia e de elétrons.

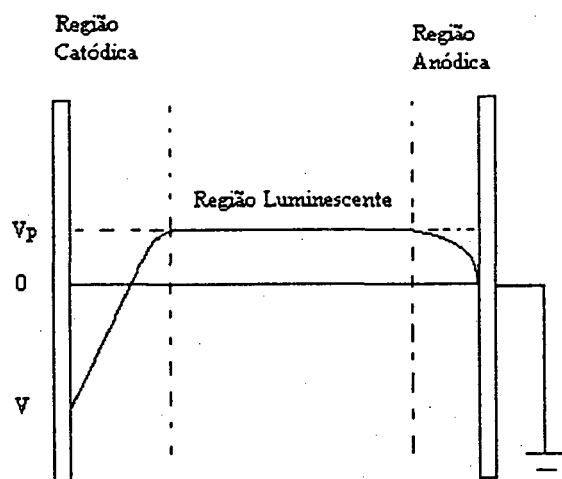
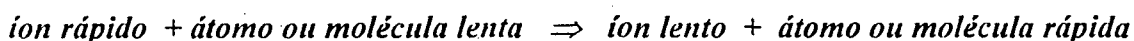


Figura 2.2 - Distribuição do potencial em uma descarga anormal [25].

#### 2.2.1.1. – Bainha Catódica

Os íons, ao alcançar a bainha catódica são fortemente acelerados pelo campo elétrico da mesma. Considerando uma tensão da ordem de 500 Volts, típica neste estudo,

pode-se avaliar, segundo von Engel [29] que numa descarga de argônio, o produto  $pd$  (pressão x espessura da bainha) é da ordem de 1 Torrmm. Na pressão de 1 Torr, este valor de  $pd$  corresponde a uma espessura da bainha catódica de 1mm. Com o livre percurso médio de colisão entre íon e átomo, na pressão de 1 Torr, é da ordem de  $8 \cdot 10^{-2}$  mm [25], pode-se deduzir que ocorre mais de 10 colisões entre os íons e átomos na bainha catódica. Quando é introduzido hidrogênio na mistura gasosa, a espessura da bainha catódica aumenta [29] e, portanto, o número de colisões íon-átomo ou molécula também aumenta. Desta forma, as múltiplas colisões entre íons e átomos ou moléculas proporcionam a troca de energia cinética entre essas partículas:



Em consequência o cátodo é bombardeado por um fluxo de íons cuja energia cinética, em eV, é certamente bem menor que a diferença de potencial observada na bainha catódica. O cátodo também é bombardeado por um fluxo de átomos ou moléculas energéticas produzido pelas colisões íons-átomos ou moléculas. "Manson" [49] mostrou que numa descarga elétrica de argônio na pressão de 1 Torr e com uma tensão aplicada de 800 V, a energia média dos íons bombardeando o cátodo é de 68 eV e para os átomos rápidos é encontrado 48 eV. Davis e Vanderslice, citados em [49-51], estudaram a distribuição da energia dos íons colidindo com o cátodo em um plasma de Ar a pressões variando entre 0,06 e 0,5 Torr, com o objetivo de entender melhor o efeito dos parâmetros da descarga. Eles assumiram que todos os íons são produzidos na luz negativa (região luminescente) ou muito próximo a ela e que o fluxo de íons ao longo da bainha

permanece constante. Foi considerada que a seção de choque de troca de carga independe da energia e que o campo elétrico na bainha decresce linearmente na interface plasma-bainha. Concluíram que nos processos de descarga elétricas:

- O efeito da pressão do gás sobre a distribuição de energia dos íons tende a ser pequeno se a voltagem da descarga é mantida constante. Este resultado indica que o produto  $pd$  é aproximadamente constante para descargas de corrente contínua, de modo que o número médio de colisões dos íons atravessando a bainha é praticamente constante.
- O aumento da voltagem no cátodo (a pressão constante) causa a diminuição da espessura da bainha, de modo que a energia cinética dos íons aumenta não somente devido ao maior valor da tensão aplicada como também ao menor número de colisões.

Manson e Pichilingi [51] enfatizam que a regra empírica  $pd = \text{constante}$  é apenas aproximada, uma vez que foi baseada em experimentos realizados a pressões em que a espessura da bainha catódica “d” é suficientemente larga para ser observada. Em seus estudos para pressões maiores variando entre 1 e 3,5 Torr e  $d < 1$  mm, foi constatado que a energia média das espécies que bombardeiam o cátodo (íons e neutros) diminui com o aumento da pressão e que a espessura da bainha catódica “d” não diminui linearmente com o aumento da pressão.

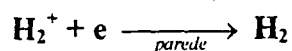
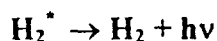
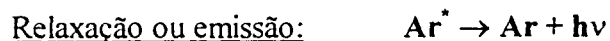
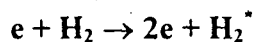
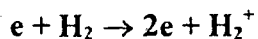
O bombardeamento do cátodo pelo fluxo de partículas energéticas resulta em três efeitos principais:

- Aquecimento do cátodo;

- Emissão de elétrons secundários;
- Pulverização de átomos do cátodo (sputtering).

### 2.2.1.2 – Região Luminescente

Na região luminescente são formados os íons e as espécies excitadas que irão reagir na superfície do cátodo. As colisões de elétrons energéticos com moléculas do gás podem provocar ionização, dissociação e excitação. Quando utiliza-se uma mistura gasosa 80%Ar + 20%H<sub>2</sub> na descarga, as principais reações que ocorrem são:



Para o processo de sinterização por plasma, as espécies geradas na região luminescente de maior importância são:

- Os íons de argônio que por sua massa (40 u.m.a.) significativamente maior que o íon molecular de hidrogênio (2 u.m.a.) resulta em maior eficiência no

aquecimento do cátodo e na taxa de sputtering;

- Os átomos de hidrogênio de alta reatividade favorecendo a redução de óxidos e portanto facilitando a sinterização.

### 2.2.1.3 – Região anódica

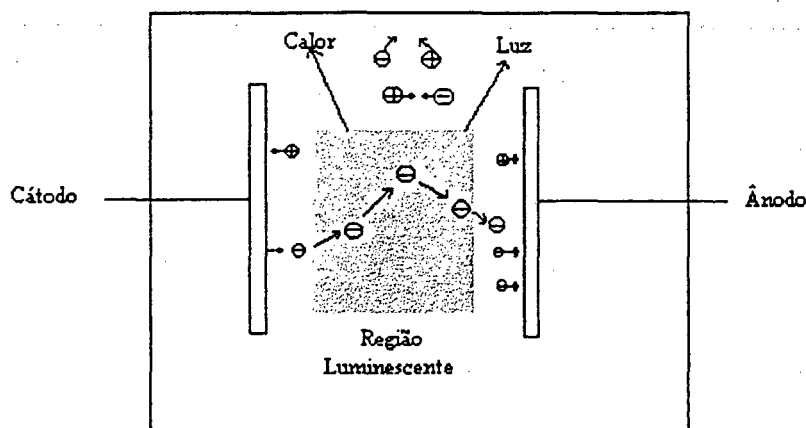
A diferença de potencial entre a região luminescente e o ânodo é pequena, da ordem de 10 V, e portanto não resulta em reações importantes para a descarga elétrica. Deve-se anotar que o potencial de plasma sendo o mais elevado, favorece à perdas de íons. No entanto, como o campo elétrico na bacia anódica é fraco, os elétrons energéticos da região luminescente podem alcançar o ânodo, produzindo uma densidade de corrente eletrônica resultante no ânodo igual a densidade de corrente iônica recolhida no cátodo.

### 2.2.2. Manutenção da Descarga

As perdas de íons e elétrons nos eletrodos e nas paredes, ilustrada na figura 2.3, devem ser compensadas para ocorrer a manutenção da descarga. Na descrição da descarga anormal, foi notado que os elétrons são responsáveis pela ionização, e que somente na bacia catódica é observado um campo elétrico intenso.

Desta forma, pode-se atribuir a manutenção da descarga à produção de elétrons secundários. Esses elétrons, ao serem arrancados do cátodo, são acelerados em direção a região luminescente, pelo campo elétrico da bacia catódica, promovendo colisões que resultam em ionização adicional e termalização dos elétrons frios do plasma, modelo

adotado por Chapman [25] e pela maioria dos usuários de descarga anormal.



**Figura 2.3** - Descrição da perda de elétrons e íons na descarga [25].

### 2.2.3. Interação do plasma com a superfície:

As partículas ionizadas, neutras e no estado excitado, promovem efeitos físicos e químicos, sendo que o efeito físico está sempre presente, não importando o gás usado e o efeito químico aparece na presença de gases reativos. Para melhor compreendê-los na figura 2.4 é mostrado um esquema da interação íon superfície [25,52].

Como o campo elétrico da bainha catódica é intenso, os íons são fortemente acelerados em direção ao cátodo adquirindo energia suficiente para causar modificação na superfície. O fluxo de partículas neutras rápidas produzido na bainha catódica pelas colisões íons-átomos ou moléculas também contribui na interação com a superfície.



## Processos no Plasma

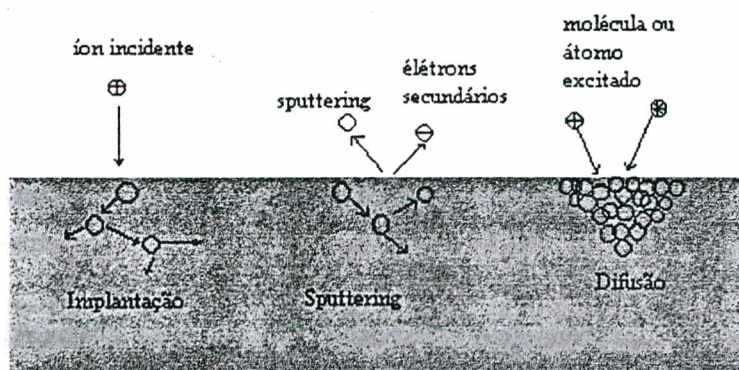


Figura 2.4 - Interação íon, molécula e matéria.

Ao colidir com a superfície do cátodo, parte da energia do íon é convertida em calor, aquecendo-o, e parte é usada nos seguintes processos:

- Sputtering: ejeção de átomos da amostra;
- Implantação: o íon pode ser implantado com perda de energia;
- Reflexão: o íon pode ser neutralizado e refletido;
- Ejeção de elétrons: elétrons secundários podem ser ejetados;
- Reorganização estrutural: o impacto iônico e a conseqüente colisão em

cascata pode causar uma reorganização estrutural da camada superficial:

- Difusão: os íons ou átomos interagindo com a superfície podem difundir no material quando a temperatura é suficientemente alta;
- Reações químicas: as moléculas dissociadas ou os radicais livres formados na descarga por impactos eletrônicos podem reagir com a superfície formando, por exemplo, nitretos, se for usado nitrogênio na descarga.

O “sputtering” merece destaque especial neste trabalho. Os íons positivos  $\text{Ar}^+$

produzidos na descarga são acelerados em direção ao cátodo e podem arrancar átomos do mesmo. Os átomos são ejetados em todas as direções e parte destes, devido a colisões, voltam ao cátodo onde condensam. O processo de sputtering pode ser caracterizado por um parâmetro que é chamado de rendimento (yield) e é definido como o número de átomos ejetados por íon incidente. O rendimento é expresso em função da energia do íon incidente ( $E$ ) e das massas atômicas do íon e do ferro arrancado do cátodo, conforme equação a seguir [25]:

$$S(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_o}$$

$S(E)$  = rendimento do sputtering

$m_i$  = massa do íon incidente

$m_t$  = massa do átomo do cátodo

$E$  = energia cinética do íon incidente

$U_o$  = energia de ligação do átomo na superfície

$\alpha$  = função monotônica crescente de  $m_t/m_i$ ;  $m_i$  = massa do íon;  $m_t$  = massa do átomo que sofre colisão

Estudos recentes, utilizando argônio como gás da descarga e pressão variando entre 1 e 3,5 Torr, têm demonstrado que o fluxo de espécies que bombardeia o cátodo é predominantemente constituído de átomos rápidos (neutros), criados por colisão de troca de carga na bainha catódica [49,51]. Através de resultados experimentais baseados na medição de energia limiar para “sputtering”, os autores verificaram que a energia média de colisões destes átomos rápidos é da ordem de 6% da voltagem da descarga. A energia limiar

para o sputtering de átomos dos metais de Fe, Cr, Ni a título de comparação é de 20, 22 e 21 eV, respectivamente [25].

Para energias baixas (da ordem de 50 eV), dentro da faixa observada por Manson[49] em descargas de argônio a 1 Torr, os metais de Fe, Cr e Ni em conjunto apresentam rendimento médio de  $0,125 \pm 0,015$ .

No caso de sistemas com alta pressão, a energia média com que os átomos metálicos arrancados são impulsionados na direção do plasma é da ordem de 5 a 10eV [51]. A energia para essas condições, geralmente é perdida por sucessivas colisões com as demais espécies do plasma. Os átomos que são reduzidos ao mesmo nível de energia térmica do gás na fase de vapor podem retornar ao cátodo, sendo redepositados ou, por processo de difusão na fase gasosa, serem depositados na superfície oposta ao cátodo que é o ânodo [50,51].

### ***2.3 - Sinterização por Plasma***

Como descrito no item 2.2, descargas elétricas, o bombardeamento dos íons e átomos ou moléculas rápidas resulta no aquecimento do cátodo. Em estudos anteriores, este mecanismo de aquecimento foi utilizado para processar a sinterização por plasma de aço inoxidável AISI316L e ferro, sendo a peça a ser sinterizada colocada no cátodo da descarga elétrica [20-23].

A seguir apresenta-se algumas vantagens verificadas no processo de sinterização por plasma:

- menores tempos de sinterização;

- atmosfera perfeitamente controlada;

É importante ressaltar que no aquecimento da amostra compactada, obtido pelo bombardeamento de íons e átomos rápidos, o consumo de energia fica restrito somente às peças [53].

Uma outra configuração que será estudada neste trabalho consiste em usar uma descarga elétrica em geometria cátodo-ânodo confinada com a amostra colocada sobre o ânodo. Nesta geometria o aquecimento da amostra é obtido a partir da radiação de calor do cátodo, sem bombardeamento iônico. É importante notar que como a geometria cátodo-ânodo é confinada, espera-se um aquecimento eficiente da amostra que ficará em contato com as espécies reativas geradas no plasma. Como existe pouca bibliografia referente a sinterização por plasma em regime de descarga anormal, no dispositivo experimental e feita uma descrição detalhada do experimento e durante as discussões dos resultados são proposto alguns mecanismos de sinterização.

#### ***2.4 - Nitretação por Plasma***

A nitretação por plasma é a técnica mais adequada para o tratamento superficial de aços sinterizados, pois as peças ficam menos susceptíveis a empenamentos ou distorções, [7-13]. Outra vantagem da nitretação por plasma aplicada a aços sinterizados é relacionada com a limpeza do processo. Na nitretação líquida, os sais são retidos nos poros e durante o uso podem ser exudados, proporcionando um atrito abrasivo muito mais prejudicial que o desgaste adesivo.

Outro aspecto importante a ser notado é que no processo de nitretação por plasma trabalha-se em regime de descarga anormal. Portanto, a nitretação efetuada após a sinterização pode ser processada no mesmo reator e num ciclo térmico único, com somente a introdução de nitrogênio no lugar do argônio e um ajuste da potência transferida ao plasma para manter a temperatura desejada.

#### 2.4.1. - Reações com a superfície na nitretação

A nitretação por plasma é um processo termo-químico no qual o nitrogênio (atômico, ionizado ou excitado) reage na superfície do aço com átomos de ferro e de outros elementos de liga formando nitretos metálicos. Na maioria dos processos térmicos de tratamento de superfícies para que ocorra a reação entre o meio e a superfície, com a formação de compostos mais duros que o material base, é necessária a presença de energia de ativação. Esta energia é suprida pelos íons e as espécies reativas bombardeando a amostra como já foi discutido na interação do plasma com a superfície.

As colisões de elétrons energéticos com moléculas do gás pode provocar ionização, dissociação e excitação, formando espécies que reagem com o substrato. As espécies reativas em um plasma, de  $N_2$  são:  $N$ ,  $N^\bullet$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^\bullet$  e com a presença de  $H_2$  espécies reativas  $N_i-H_j$  encontram-se em quantidades significativas [25].

## MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

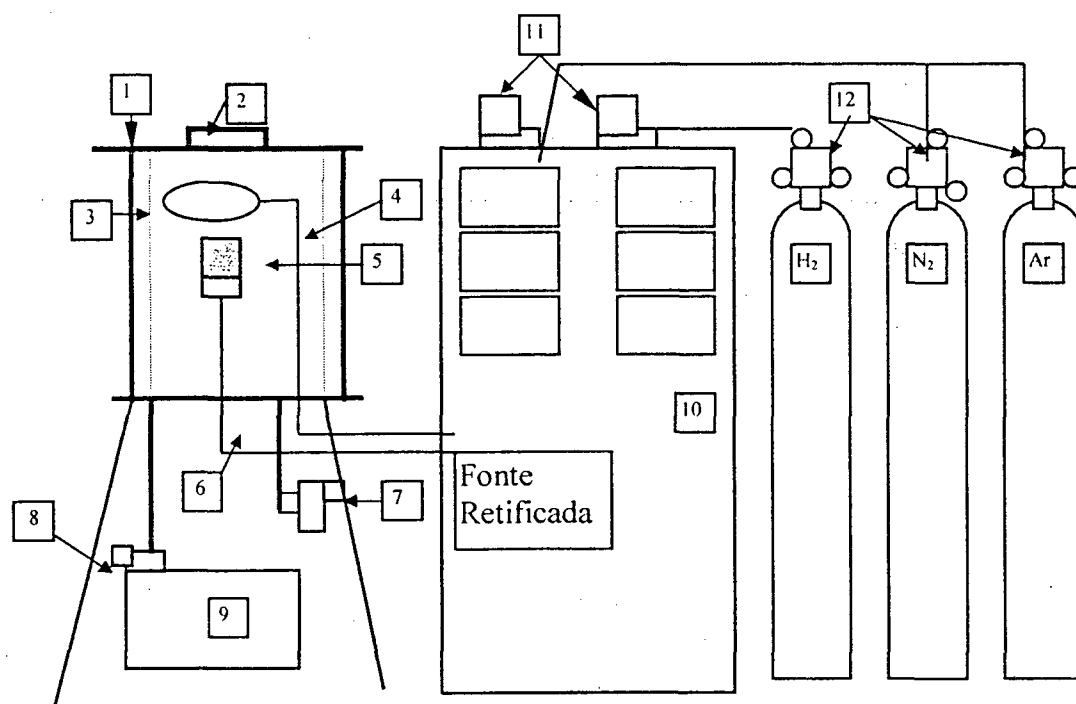
Neste capítulo, é descrito o reator de plasma usado na sinterização e tratamento superficial das amostras e são apresentados os procedimentos usados para a obtenção das amostras a verde, o processamento e a caracterização das amostras sinterizadas.

### *3.1 - Dispositivo Experimental*

O reator de sinterização por plasma apresentado na figura 3.1, é constituído de três unidades principais:

- A câmara de vácuo e os suportes das amostras.
- O sistema de vácuo e obtenção da mistura gasosa.
- Fonte de alta tensão.

Na primeira parte da descrição, discute-se mais especificamente, a vedação da câmara de vácuo, o isolamento elétrico e as configurações da descarga elétrica. Na sequência descreve-se, brevemente, a obtenção da mistura gasosa usada nos processos e o sistema de vácuo. E, finalmente, apresenta-se o gerador de plasma e definem-se os parâmetros de controle da descarga elétrica.



## Legenda

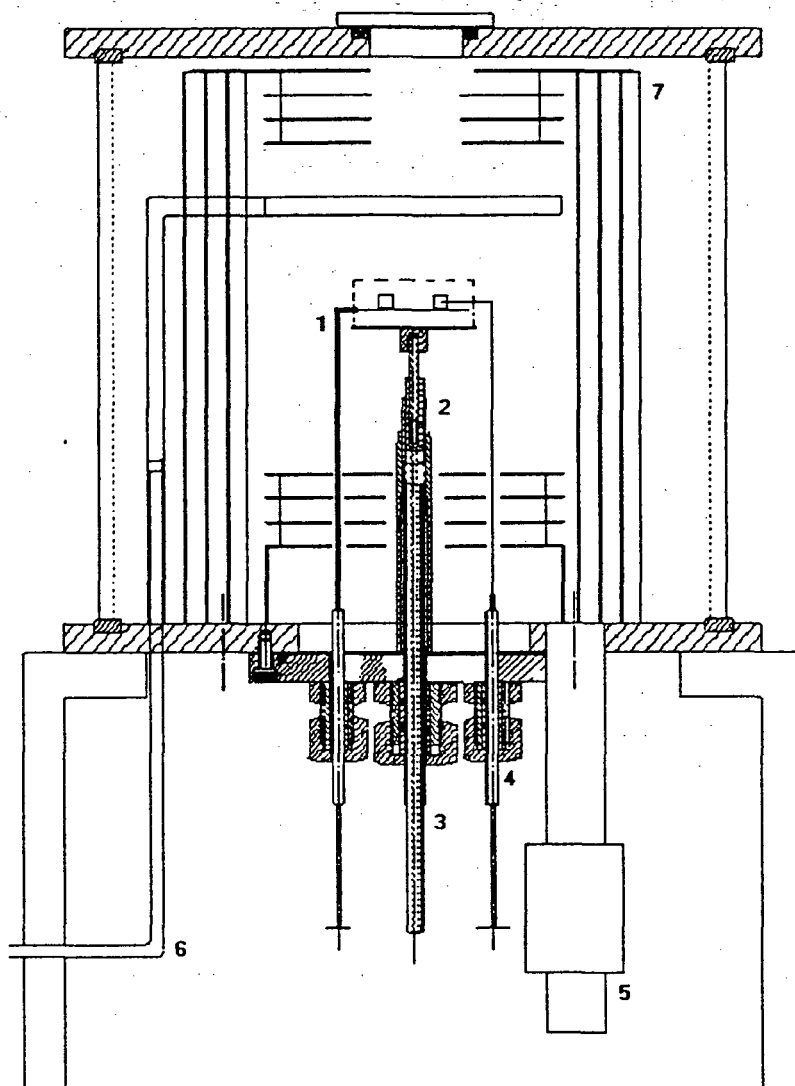
- 1 - Reator
- 2 - Janela de Inspeção
- 3 - Anteparos Térmicos
- 4 - Difusor de Gases
- 5 - Cátodo
- 6 - Passador de corrente elétrica com termopar
- 7 - Medidor de pressão
- 8 - Válvula Controladora
- 9 - Bomba de Vácuo
- 10- Fonte de alta tensão
- 11- Fluxímetros de H<sub>2</sub>, Ar e N<sub>2</sub>
- 12- Cilindros de Gases

**Figura 3.1** - Desenho do reator para o processo de sinterização e nitretação por plasma.

### 3.1.1 - Câmara da Descarga

A câmara de vácuo é constituída de um cilindro de vidro boro-silicato, de 8 mm de espessura, 260 mm de altura e 300 mm de diâmetro (figura 3.2). As partes superior e inferior são chapas de aço inoxidável de 16,0 mm de espessura e a vedação entre as chapas e o cilindro de vidro é feita com anéis de silicone. Na base superior tem-se uma janela de observação de 40 mm de diâmetro, permitindo também proceder a detecção da luz emitida pela descarga elétrica para caracterização do plasma por espectroscopia de emissão. Na base inferior, encontram-se a saída para a bomba de vácuo, a entrada da mistura gasosa, o medidor de pressão e o passador de potência com o termopar embutido. O isolamento elétrico da entrada de potência é feito com elementos de boro-silicato e cerâmicas. No interior do passador de corrente elétrica encontra-se um termopar crome e alumel do tipo K, para medida de temperaturas da sinterização. O termopar é encapsulado com um tubo de aço inoxidável e eletricamente isolado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A vedação do conjunto cátodo-termopar é feita com anéis de borracha e Araldit. Um multímetro de 3½ dígitos e a tabela de conversão são usados para medir a temperatura. A escolha da temperatura é obtida pelo ajuste da potência fornecida pela fonte. Paralelamente às bases e à lateral da câmara, estão dispostos os anteparos térmicos confeccionados em aço inoxidável.





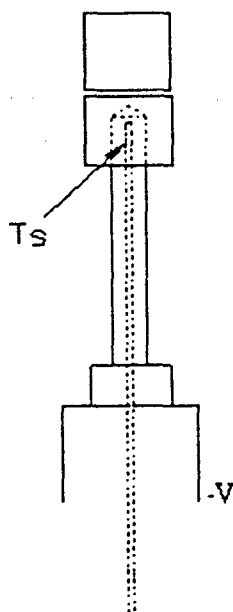
### Legenda

- 1 - Ânodo
- 2 - Cátodo
- 3 - Passador de corrente e termopar do cátodo
- 4 - Termopar
- 5 - Saída para a bomba de vácuo e medidor de pressão
- 6 - Entrada da mistura gasosa
- 7 - Anteparos térmicos

**Figura 3.2- Câmara de Vácuo**

As amostras serão processadas usando duas configurações de processamento:

- a) Na configuração cátodo, figura 3.3, a amostra é colocada sobre um suporte que constitui o cátodo, sendo então bombardeada pelos íons e átomos rápidos. Nesta situação, o aquecimento da amostra resulta do bombardeamento direto da mesma. O passador de corrente com o termopar é colocado 8,0 mm dentro do suporte a fim de eliminar possíveis gradientes na medida da temperatura do conjunto suporte-amostra.
- b) Na configuração ânodo figura 3.4 a amostra é colocada sobre um suporte que constitui o ânodo da descarga envolvida pelo cátodo. Nesta geometria o cátodo é aquecido pelo bombardeamento dos íons e átomos ou moléculas rápidas e a amostra por radiação de calor proveniente do cátodo. Nesta configuração não há bombardeamento iônico da amostra. A temperatura é medida em duas posições, no cátodo ( $T_s$ ) e numa amostra de referência ( $T_a$ ), situada numa posição simétrica à amostra a ser sinterizada.



**Figura 3.3** - Esquema experimental da configuração cátodo

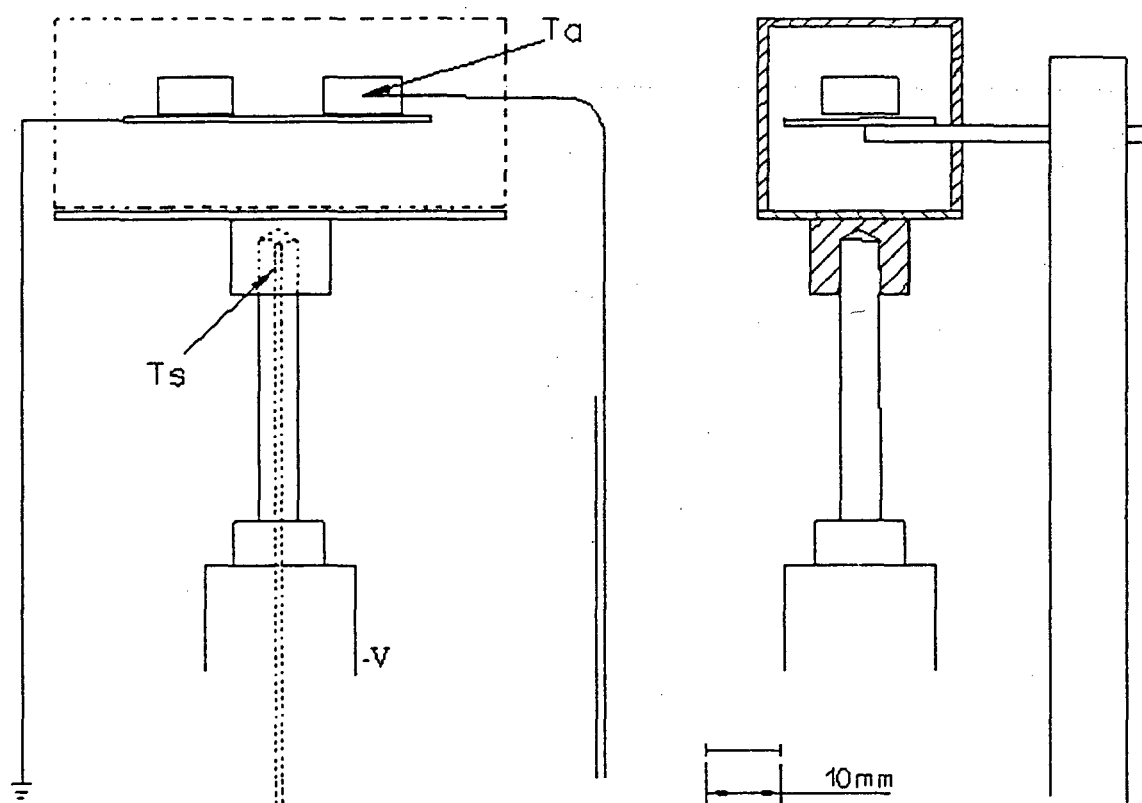


Figura 3.4 - Esquema experimental da configuração ânodo-confinado.

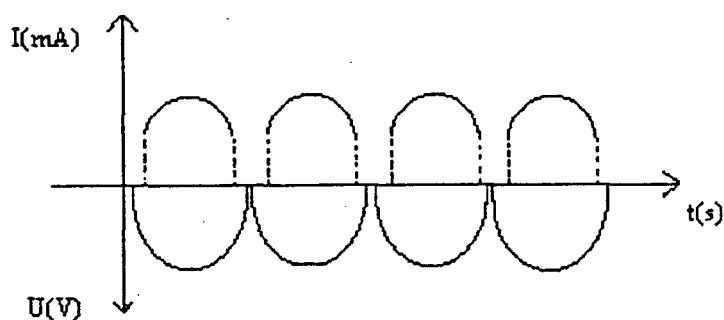
### 3.1.2. Sistema de Vácuo e Mistura Gasosa

O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica do tipo rotativa, de duplo estágio, com vazão de bombeamento de  $20,5 \text{ m}^3/\text{h}$ , que permite obter uma pressão limite de  $10^{-2}$  Torr (1,3 Pa). O valor absoluto da pressão é medida por um manômetro capacitivo do tipo barocel, de fundo de escala 100 Torr (13.300 Pa) e um multímetro de  $3\frac{1}{2}$  dígitos. O ajuste da pressão é feito por meio de uma válvula manual.

A mistura gasosa empregada é composta de três gases: hidrogênio, argônio e nitrogênio, em diversas proporções. A composição da mistura gasosa é feita pelo ajuste de medidores controladores de fluxo “Datametrics” com fundo de escala de 500 sccm ( $8,37\text{cm}^3/\text{s}$ ). Na etapa de sinterização é usada uma mistura gasosa de argônio e hidrogênio e na etapa de nitretação o argônio é substituído por nitrogênio. O grau de pureza dos gases utilizados é de 99,99%.

### 3.1.3. Fonte de Alta Tensão

O gerador de plasma é constituído de um transformador de alta tensão e uma ponte retificadora de onda completa. Desta forma a descarga se interrompe a cada meio ciclo, como é mostrado na figura 3.5, reduzindo a possibilidade de entrar em regime de arco com a conseqüente danificação da amostra. Um varivolt alimenta o transformador, de forma que a tensão pico de saída possa variar de 0 a 1000 Volts. A corrente máxima suportada pelo transformador é de 5 Ampéres. As medidas de tensão e corrente são feitas por multímetros digitais de  $3\frac{1}{2}$  dígitos, na escala de tensão ou corrente contínua, obtendo-se assim valores médios desses parâmetros.



**Figura 3.5** - Corrente e tensão em função do tempo.

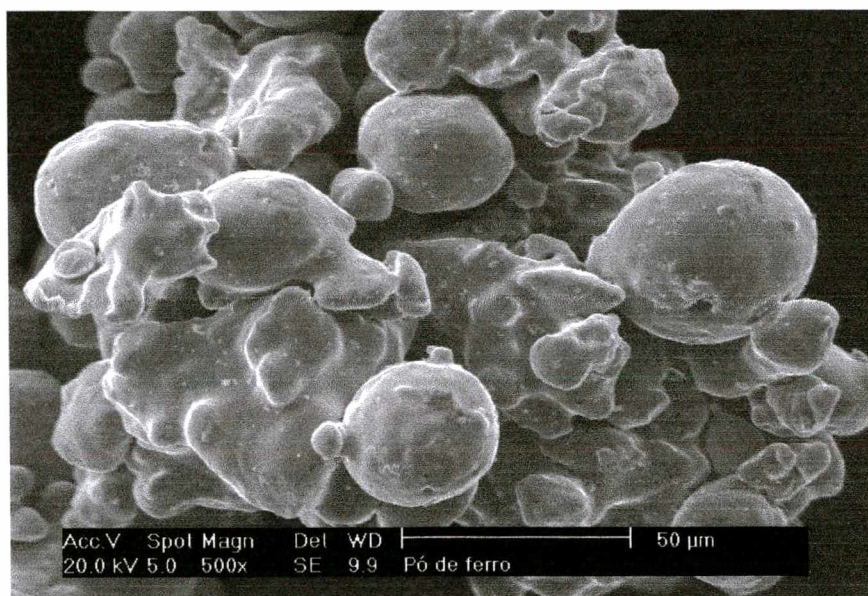
### 3.2 - Obtenção das amostras

Foi utilizado o pó de Fe Ancorsteel 1000C da (Höganäs) com 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de partículas e densidade aparente, fornecida pelo fabricante, de 2,92  $\text{g}/\text{cm}^3$ . A composição do pó é mostrada na tabela 3.1.

**Tabela 1** - Composição do pó de Ferro ASC 1000 C

Pó	C	O	N	S	P	Si	Mn	Cr	Cu	Ni
ASC 1000C	<0,01	0,07	0,001	0,007	0,004	<0,01	0,07	0,02	0,03	0,04

Na figura 3.6 é apresentada uma amostragem do pó, conforme observada no microscópio eletrônico de varredura. Pode-se observar a morfologia esférica das partículas. Os corpos de prova foram compactados com pressão de 600 MPa, em uma matriz flutuante uniaxial cilíndrica de duplo efeito. Foram compactadas amostras de geometria cilíndrica com 10 mm de diâmetro e alturas de 5 e 10 mm.



**Figura 3.6:** Microscopia Eletrônica do pó de ferro

### ***3.3 - Procedimento Experimental***

Com o reator de processamento de materiais por plasma montado no laboratório, é possível realizar o ciclo de sinterização ou de nitretação independentemente ou ainda num ciclo único. Os parâmetros dos ciclos de sinterização e nitretação são descritos a seguir.

#### **3.3.1 – Sinterização**

No processo de sinterização por plasma em configuração cátodo ou ânodo a descarga elétrica é gerada em regime anormal. O cátodo é submetido ao potencial negativo da fonte de tensão, sendo que a potência é ajustada para alcançar a temperatura desejada de 1000 a 1200 °C. A mistura gasosa (argônio/hidrogênio) é ajustada pelos medidores controladores de fluxo, variando de 0% a 100% de hidrogênio. A pressão da mistura gasosa variou de 2 a 12 Torr (260 a 1600 Pa).

Em um ciclo, percorre-se a seguinte sequência:

1. Realização de vácuo na câmara até o valor de  $10^{-2}$  Torr (1,33 Pa). Esta primeira etapa demora aproximadamente 20 minutos.
2. Lavagem da câmara com hidrogênio: aplica-se um fluxo de 8 cm<sup>3</sup>/s de hidrogênio, a fim de remover o gás residual contido no interior da câmara. Esta etapa dura 5 minutos.
3. Limpeza com descarga de hidrogênio/argônio: a descarga é gerada elevando-se a tensão até aproximadamente 300V na pressão de 5 Torr (665 Pa) e a temperatura é mantida em 500 °C durante 15 minutos. A combinação da temperatura com a atmosfera de hidrogênio favorece a limpeza superficial do conjunto cátodo/ânodo/amostra, evitando

assim a geração de instabilidade durante o processo de sinterização. A duração desta etapa é tipicamente de 20 minutos.

4. Sinterização: os parâmetros de tensão, pressão, fluxo e composição da mistura gasosa são ajustados para alcançar a temperatura de sinterização. A taxa de aquecimento é da ordem de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ , com o tempo de sinterização variando de 15 a 120 minutos.

5. Resfriamento dos componentes: um fluxo de  $8\text{ cm}^3/\text{s}$  de hidrogênio na pressão de 50 Torr (6.650 Pa) é mantido até a temperatura atingir  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A seguir o resfriamento é feito sob vácuo. O tempo de resfriamento é da ordem de 40 minutos.

### 3.3.2 - Nitretação

O processo de nitretação por plasma é realizado em descarga anormal ajustando-se a voltagem para atingir a temperatura de  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A pressão é mantida em 3 Torr (400 Pa) com fluxo de mistura gasosa 80 % nitrogênio e 20 % hidrogênio. A peça a ser nitretada é colocada sobre um suporte que pode ser o cátodo ou ânodo.

### 3.3.3 - Ciclo Único de Sinterização e Nitretação

Sendo o regime de descarga o mesmo no processo de sinterização e de nitretação, a mesma montagem experimental é utilizada para os dois processos. Após a etapa de sinterização por plasma, a temperatura é abaixada para os  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o argônio substituído por nitrogênio.

Na figura 3.7 é apresentado o ciclo térmico utilizado para a sinterização por plasma seguido da nitretação no mesmo ciclo de processamento. Inicialmente observa-se o

aquecimento das amostras até o patamar de limpeza, seguido-se o aquecimento da amostra até o patamar de sinterização. Após a sinterização isotérmica, a temperatura e a atmosfera do reator são ajustadas, mantendo-as neste novo patamar pelo tempo de 2 horas.

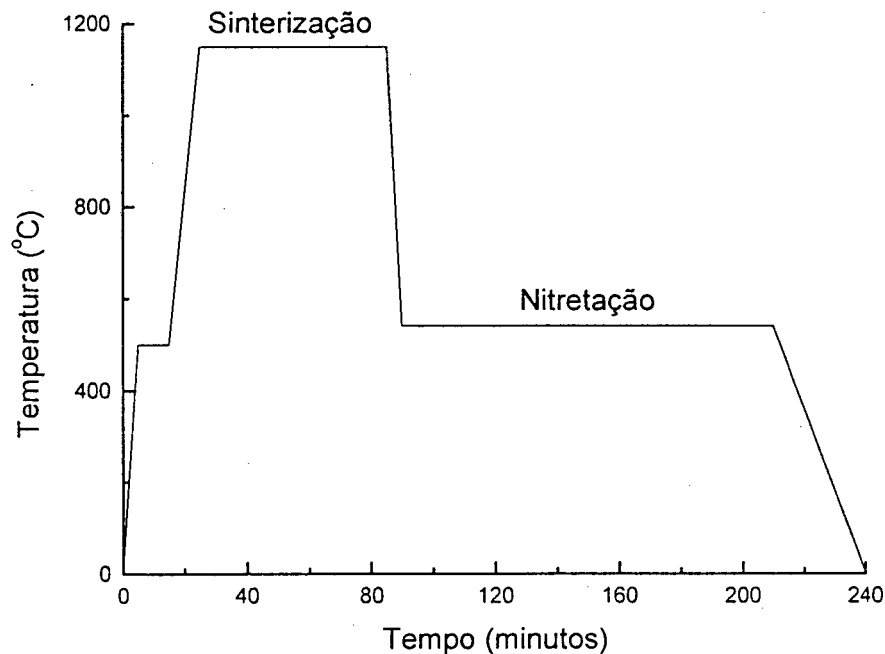


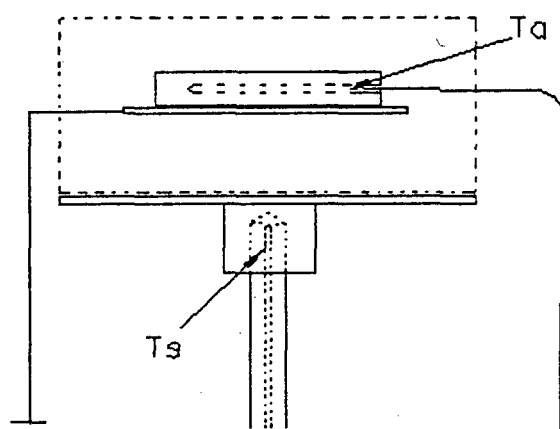
Figura 3.7: Ciclo de processamento sinterização e nitretação (ciclo único).

### 3.3.4 Medida da temperatura

A temperatura é o parâmetro mais importante a ser medido no processo de sinterização, razão pela qual o acoplamento adequado entre o termopar e a amostra foi verificado. Na configuração de processamento no cátodo, foi utilizada a mesma montagem experimental de Batista [53], sendo que neste trabalho foi mostrado que o termopar deve ser inserido no porta amostra numa profundidade de pelo menos 5 mm. A validação da medida de temperatura foi verificada, portanto, somente na montagem experimental em



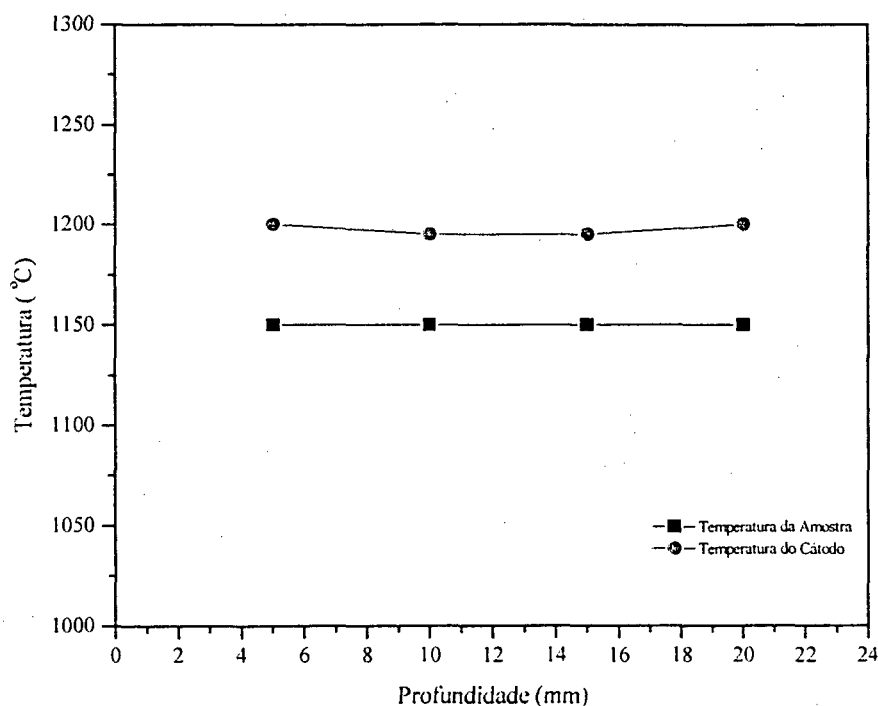
configuração ânodo. Nesta montagem um termopar é colocado a uma profundidade de 8 mm dentro do suporte usado como cátodo, como ilustrado na figura 3.8; a medida de temperatura na amostra colocada no ânodo foi efetuada num corpo de prova retangular de 30 mm de comprimento, 10 mm de largura e 5 mm de espessura. O corpo de prova foi colocado centralizado dentro do cátodo confinado de 60 mm de comprimento e 15 mm de altura.



**Figura 3.8** – Montagem Experimental para controle e medida de temperatura

No corpo de prova foram feitos furos de 1,6 mm de diâmetro com profundidades sucessivas de 5, 10, 15 e 20 mm e o termopar acoplado com a amostra na profundidade correspondente. A descarga elétrica foi gerada em uma mistura gasosa de 80 % de argônio e 20 % de hidrogênio a pressão de 4 Torr (530 Pa) e a voltagem aplicada ao cátodo foi de 440 Volts. Os resultados das medidas de temperatura na amostra colocada no ânodo ( $T_a$ ) em diferentes profundidades e da temperatura do cátodo ( $T_s$ ) são mostrados na figura 3.9.

A oscilação da temperatura, devido à variação dos parâmetros da descarga em particular a tensão e a pressão, não ultrapassou  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.9:** Medida de temperatura do cátodo e do ânodo.

Podemos observar que, mantendo os parâmetros da descarga elétrica inalterados, a temperatura se mantém praticamente constante na faixa do suporte entre 5 e 20 mm, posição onde são colocadas as amostras. É observado, também, uma diferença de aproximadamente  $50^{\circ}\text{C}$  entre a temperatura do cátodo (fonte de calor) e a amostra, como era esperado; isto ocorre devido a perdas nas aberturas da configuração ânodo-cátodo confinados.

### 3.4 - Caracterização das amostras

A superfície das amostras sinterizadas foi observada no Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV, (Philips, XL-30) usando o detector de elétrons secundários (SE).

Foram feitas as medidas listadas a seguir:

- Determinação da densificação das amostras nos diferentes processamentos obtendo-se o perfil de porosidade. O preparo das amostras constou das seguintes etapas: (a) corte na seção transversal média das amostras com disco de diamante; (b) embutimento com baquelite; (c) lixamento em lixas 120, 240, 320, 400, 600 e 1000; (d) polimento em alumina 1  $\mu\text{m}$ , para evidenciar o arredondamento dos poros. As imagens foram obtidas no MEV usando o detector de elétrons retroespalhados, e analisados usando o software Analysis 2.11 - GmbH
- Determinação da composição química na superfície das amostras, foram utilizados um aumento de 120x, correspondendo a uma área de varredura do feixe de elétrons (energia de 20 kV) da ordem de 200 x 600  $\mu\text{m}$ . Os valores obtidos para o enriquecimento superficial são resultado da média de um total de 5 análises.
- Determinação do perfil de concentração de elementos de liga ao longo da seção transversal de cada amostra, foram utilizados um aumento de 1500x e uma área de varredura do feixe de elétrons de 5 x 5  $\mu\text{m}$ . As análises foram realizadas de 5 em 5  $\mu\text{m}$ . Nos gráficos de perfis as medidas estão indicadas como valores médios e desvio padrão de um total de 3 análises, realizadas em 3 geratrizes da seção transversal. Foram feitas por meio de MEV e por análise em Microsonda de Energia Dispersiva de Raio-X

- Calculadas por meio de integração as áreas sob as curvas aproximadas dos perfis de concentração para determinação aproximada da quantidade efetiva de elemento de liga depositada e difundida para o interior do material.
- Análise microestrutural por microscopia ótica usando o equipamento Neophot 30 - Carl Zeiss. O preparo das amostras constou das seguintes etapas: (a) corte na seção transversal média das amostras com disco de diamante; (b) embutimento com baquelite; (c) lixamento em lixas 120, 240, 320, 400, 600 e 1000; (d) polimento em alumina 1 $\mu$ m; (d) polimento em pasta de diamante de 1 $\mu$ m; e (f) ataque químico com reagente nital 2%.
- Perfil de microdureza pelo método Vickers das amostras nitretadas, com um aparelho Shimadzu 2000.

## APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Numa primeira parte são apresentados os resultados da caracterização da descarga, em particular a evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da pressão, da mistura gasosa e da tensão aplicada ao plasma com o objetivo de definir os parâmetros de processo de sinterização das amostras.

Na segunda parte são mostradas as propriedades microestruturais das amostras sinterizadas em três condições diferentes:

- Configuração ânodo com cátodo de aço ABNT 1020;
- Configuração cátodo;
- Processo convencional.

A partir da comparação dos resultados, são discutidos os mecanismos de sinterização por plasma.

Na terceira parte são apresentados resultados de caracterização microestrutural das amostras sinterizadas na configuração ânodo com o cátodo de aço inox. Como o cátodo externo de aço inoxidável ABNT 310 contém os elementos cromo e níquel em quantidade apreciável (25% e 19%), devido ao “sputtering”, observa-se a existência destes elementos na atmosfera gasosa. O depósito na superfície e a difusão do cromo e do níquel, formando uma camada superficial na amostra enriquecida com estes elementos, são observados e discutidos.

Finalmente é mostrado que o processo de sinterização seguido do tratamento superficial de nitretação por plasma num ciclo térmico único resulta numa camada

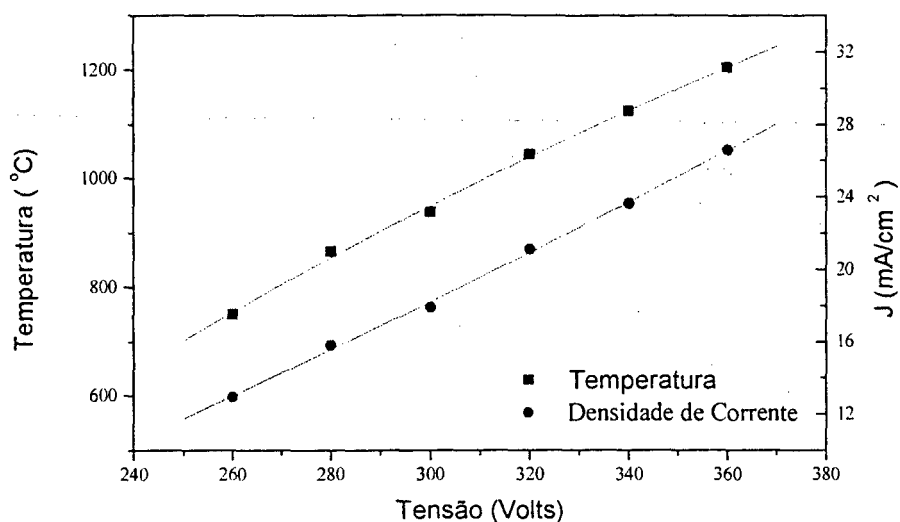
composta densa. Os experimentos foram realizados nas condições experimentais listadas a seguir:

- Sinterização convencional e nitretação da amostra colocada sobre o cátodo;
- Sinterização no ânodo e nitretação da amostra colocada sobre o ânodo num ciclo térmico único;
- Sinterização no cátodo e nitretação da amostra colocada sobre o cátodo num ciclo térmico único.

## **PARTE I - Caracterização da descarga.**

### ***4.1 - Caracterização da descarga elétrica na configuração cátodo.***

A evolução da temperatura e densidade de corrente em função da tensão, pressão e mistura gasosa foi caracterizada por Batista et alli [23]. Com o objetivo de verificar as condições de funcionamento do reator utilizado, foi repetido o estudo da variação da temperatura e da densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada à descarga elétrica na configuração cátodo. As condições usadas foram: pressão de 10 Torr e mistura gasosa de 80 % de Ar e 20% de H<sub>2</sub>, em fluxo total de 4 cm<sup>3</sup>/s. Os resultados são mostrados na figura 4.1.



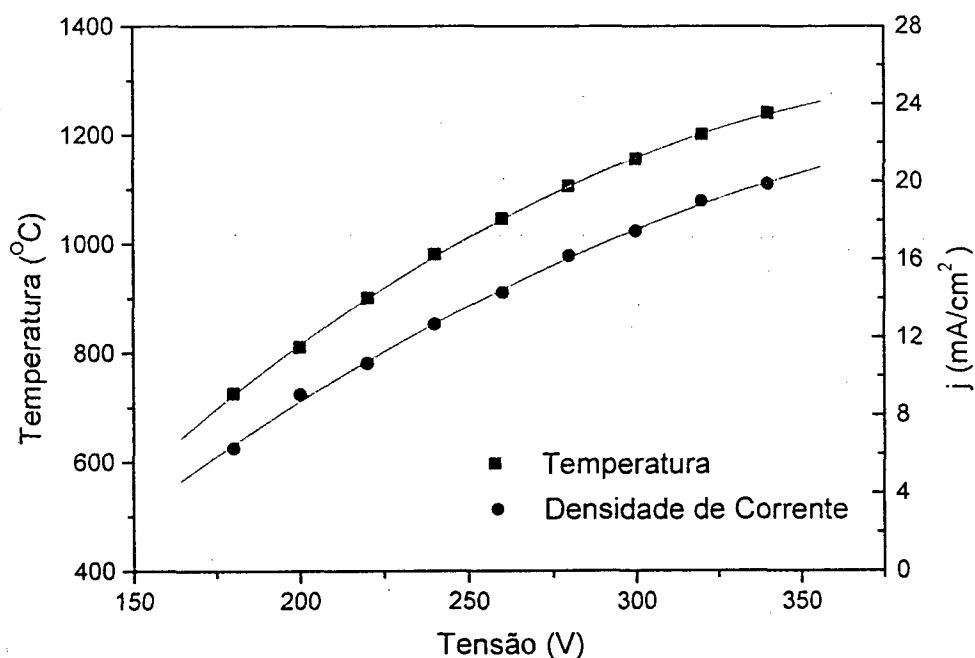
**Figura 4.1-** Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da tensão. A descarga foi gerada em fluxo de  $4 \text{ cm}^3/\text{s}$ , na pressão de 10 Torr e com mistura gasosa de 80% Ar e 20%  $\text{H}_2$  na configuração cátodo.

Foi observado que para tensões menores que 260 Volts na configuração cátodo e na pressão de 10 Torr, a descarga não é mantida. Esse efeito é decorrente da distância entre cátodo e ânodo ser da ordem de 10 cm, resultando num produto pressão x espessura da bainha catódica  $pd = 100 \text{ Torr.cm}$ , que corresponde na curva de Paschen, citada na referência [28], a um valor desfavorável para a manutenção da descarga. É observado, também, que tanto a temperatura como a densidade de corrente variam linearmente com a tensão e a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  foi alcançada com tensão de 360 Volts e uma densidade de corrente de  $27 \text{ mA/cm}^2$ . Estes resultados estão de acordo com resultados anteriores [23].

## 4.2- Caracterização da descarga elétrica na configuração ânodo com cátodo de aço ABNT 1020.

### 4.2.1 Influência da tensão na temperatura da amostra.

A Figura 4.2 mostra a evolução da temperatura na amostra e da densidade de corrente em função da tensão na configuração ânodo com cátodo de aço ABNT 1020. Nesta geometria é observado que a tensão mínima de 180 Volts é suficiente para a manutenção da descarga elétrica. Como a distância entre os eletrodos é de 0,5 cm, produto  $pd$  fica com o valor de 5 Torr.cm, facilitando a manutenção da descarga.



**Figura 4.2-** Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da variação da tensão com fluxo de 4 cm³/s, pressão de 10 Torr (1330 Pa) e com mistura gasosa de 80% Ar e 20% H<sub>2</sub> e cátodo de  $h=15,0$  mm na configuração ânodo.

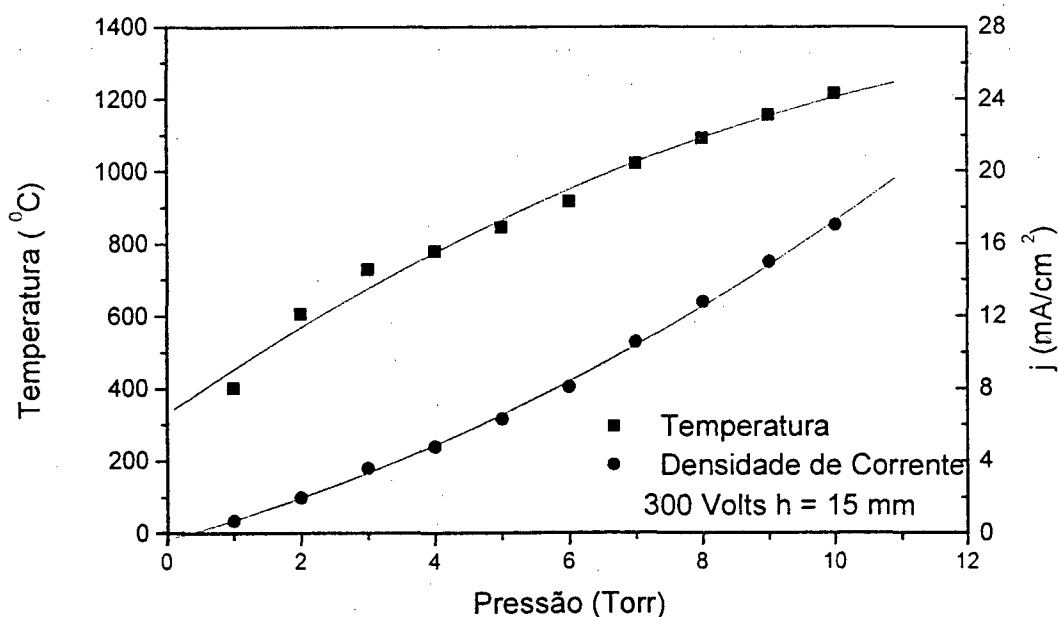


Em 340 Volts a temperatura de 1200 °C é alcançada e o valor da densidade de corrente é de 20 mA/cm<sup>2</sup>. O crescimento não linear da densidade de corrente é atribuída ao confinamento da descarga elétrica (distância entre os eletrodos de 0,5 cm). Com o aumento da voltagem deveria ocorrer um crescimento do volume da região luminescente [25], o qual é limitado pela geometria cátodo/ânodo confinado, reduzindo a eficiência da ionização. Por outro lado, observa-se que a temperatura acompanha a evolução da densidade de corrente indicando que o confinamento produz um aquecimento eficiente das amostras.

Podemos observar também que em 340 Volts obtém-se uma temperatura de 1200°C, sendo a densidade de corrente da ordem de 20 mA/cm<sup>2</sup>. É relevante observar que na configuração cátodo, para pressão de 10 Torr, a mesma temperatura foi alcançada com 360 Volts e a densidade de corrente de 27 mA/cm<sup>2</sup>. A diminuição da densidade de corrente necessária para manter a amostra na temperatura de 1200 °C não indica uma melhor eficiência da configuração ânodo. De fato, considerando que na configuração ânodo a área total do cátodo é de 117,6 cm<sup>2</sup>, a corrente elétrica média para alcançar a temperatura de 1200 °C é de 2,2 A com potência média aplicada no plasma de 750 Watts. Enquanto isto, na configuração cátodo a área total do mesmo é de 11,8 cm<sup>2</sup> e a potência média transferida ao plasma é de 115 Watts. Como nos dois experimentos o fluxo de gás foi o mesmo (4cm<sup>3</sup>/s), é de se esperar que a perda, na troca de calor com o fluxo de gás de calor na configuração cátodo, seja maior.

#### 4.2.2 Influência da pressão na temperatura da amostra.

Na Figura 4.3 é apresentada a variação da temperatura e da densidade de corrente em função da pressão, mantendo-se constante a mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub> e a tensão em 300 V. Observa-se um aumento da densidade de corrente em função da pressão com crescimento maior do que o linear. Em experimentos anteriores, na geometria cátodo é observado que o aumento da densidade de corrente é linear em função da pressão [23]. Esta evolução diferenciada na geometria ânodo é atribuída ao confinamento da região luminescente. Com o aumento da pressão, o livre percurso médio de colisão elétron-átomo/molécula é menor, com uma correspondente diminuição do volume da região luminescente em descarga linear. Com isto a região luminescente é menos confinada e a taxa de ionização aumenta.



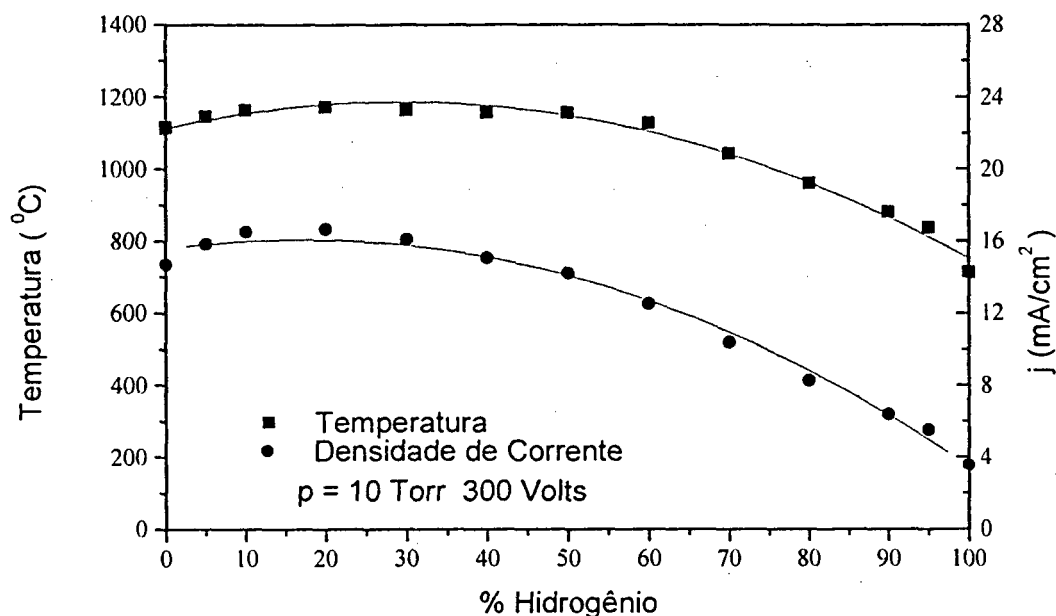
**Figura 4.3** - Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da pressão, com fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s, tensão de 300 Volts e mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>.

Observa-se na figura 4.3 que a temperatura não aumenta proporcionalmente com a densidade de corrente. Como o aquecimento é produzido principalmente pelo bombardeamento iônico, é esperado que a evolução da temperatura seja proporcional à densidade de corrente. No entanto, como a perda de calor decorrente da convecção é proporcional à pressão, pode-se esperar uma diminuição da eficiência no aquecimento por radiação com o aumento da pressão. Por outro lado, é importante ressaltar que para pressões baixas, a voltagem necessária para alcançar temperaturas de sinterização da ordem de 1000 - 1200 °C é mais alta, tipicamente de 450 a 600 Volts, com maior risco de entrada em regime de arco. Em consequência, a pressão de 10 Torr foi considerada adequada para realizar a sinterização por plasma.

#### 4.2.3 Influência da mistura gasosa na temperatura da amostra.

A variação da temperatura em função da mistura gasosa foi medida mantendo a tensão média e a pressão constantes, em 300 V e 10 Torr, respectivamente. Observa-se na figura 4.4, que com uma mistura gasosa de 20% H<sub>2</sub> + 80% Ar, atinge-se a temperatura máxima. Pode-se observar que com o aumento da proporção de hidrogênio na mistura gasosa, até 20%, a densidade de corrente da descarga aumenta. Esse efeito é atribuído a redução dos óxidos na superfície do cátodo favorecendo a emissão de elétrons secundários [53]. Para proporções de hidrogênio maiores que 20%, como o íon molecular do hidrogênio é mais leve que o íon de argônio, 2 e 40 u.m.a. respectivamente, ocorre tanto uma diminuição da eficiência na emissão de elétrons secundários e consequentemente da corrente elétrica [19,20], como também no aquecimento do sistema.

Os resultados obtidos mostram que a mistura gasosa mais eficiente para o aquecimento é constituída de 20% $H_2$  + 80%Ar, com uma apreciável proporção de hidrogênio, conveniente para manter uma atmosfera redutora. Resultados similares foram obtidos com o uso de cátodo de aço inoxidável.

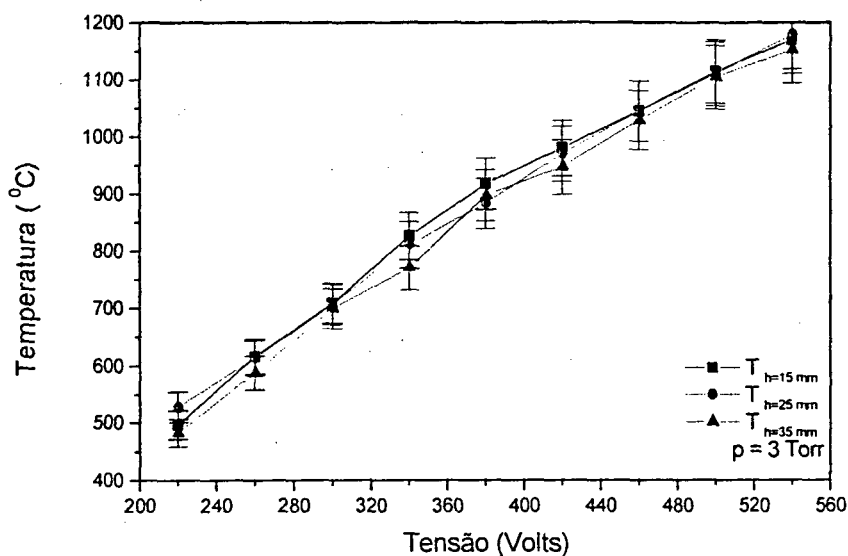


**Figura 4.4** - Evolução da temperatura e da densidade de corrente em função da mistura gasosa com argônio em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s, pressão de 10 Torr, tensão de 300 Volts e altura do cátodo de h = 15mm.

### 4.3 - Caracterização da descarga para diferentes alturas do cátodo

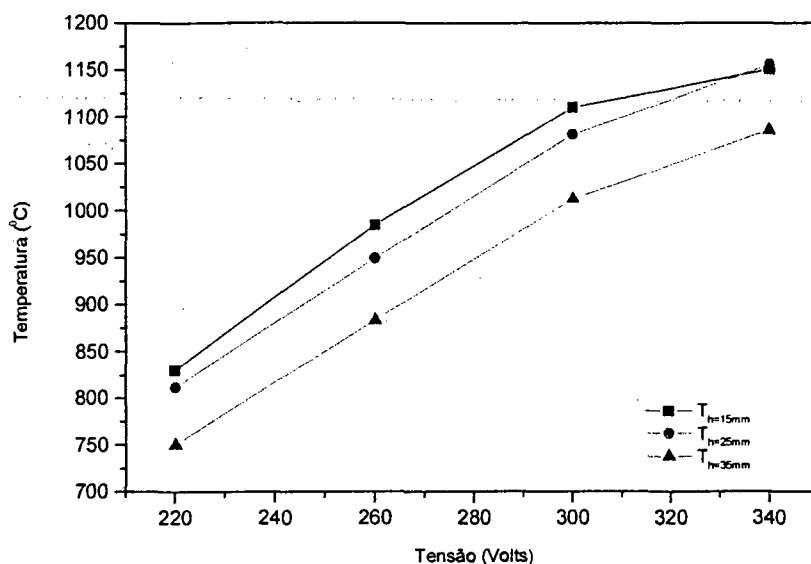
A caracterização da descarga elétrica para o processo de sinterização por plasma configuração ânodo foi feita com cátodo de 15 mm de altura, adequado para processar amostras de 5 mm de altura. Para processar amostras com alturas mais elevadas, foi avaliado o comportamento da descarga elétrica com cátodos de aço inoxidável de 15, 25 e

35 mm de altura. Nas figuras 4.5 e 4.6 são mostradas a evolução da temperatura em função da tensão, nas pressões de 3,0 e 9,0 Torr, com mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub> em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s.



**Figura 4.5** - Evolução da temperatura em função da tensão com pressão de 3 Torr, mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>, em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s para cátodo de h = 15, 25 e 35 mm.

Observa-se que a temperatura da amostra medida para as três alturas de cátodo não muda em todo intervalo, na pressão de 3 Torr (figura 4.6). Na pressão de 9 Torr observa-se uma diminuição da eficiência do aquecimento quando aumenta a altura do cátodo em particular na condição de altura do cátodo de 35 mm. Este efeito é atribuído às perdas de calor por convecção que aumentam com o volume interno da descarga elétrica. Enquanto que as perdas por convecção são desprezíveis na pressão de 3 Torr, tal efeito não ocorre à pressão de 9 Torr, como já foi verificado no item 4.1.2 (figura 4.3).



**Figura 4.6** - Evolução da temperatura em função da tensão, com mistura gasosa de 80% Ar e 20% H<sub>2</sub> em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s na pressão de 9,0 Torr, para cátodo de h = 15, 25 e 35 mm.

#### 4.4 - Conclusão – Parte I

Na sequência, os parâmetros da descarga elétrica usados para estudar a sinterização por plasma foram:

- Mistura gasosa: 80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub>;
- Altura do cátodo de 25 mm ou 15 mm, dependendo da altura da amostra 10 ou 5 mm respectivamente.
- Pressão: 1 a 10 Torr;

Para os experimentos onde a influência da pressão é estudada, foram usados valores de 3 até 10 Torr. No entanto, a maior parte dos experimentos foram feitos nas pressões de 9 e 10 Torr, para usar tensões aplicadas ao cátodo menores, evitando assim a ocorrência de micro arcos.

## PARTE II - Sinterização por Plasma

### ***4.5 Sinterização por plasma das amostras de ferro puro em configuração cátodo e ânodo com cátodo de aço ABNT 1020***

O objetivo nesta etapa do trabalho é de avaliar a eficiência do processo de sinterização por plasma, comparando os resultados com amostras sinterizadas em forno e em plasma na configuração cátodo e ânodo. São analisadas as propriedades microestruturais das amostras, em particular medidas do perfil de porosidade até 400  $\mu\text{m}$  de profundidade. As análises foram feitas em duas partes da amostra cilíndrica: no topo onde somente o efeito da compactação atua na obtenção da amostra a verde e na parte lateral onde é acrescido o efeito do atrito com as paredes da matriz.

O ciclo de sinterização segue três etapas: limpeza, sinterização e resfriamento. Os parâmetros de cada etapa são apresentados a seguir:

#### **1ª Etapa: Descarga de limpeza das amostras**

- Mistura Gasosa: 80 %  $\text{H}_2$  + 20 % Ar
- Pressão: 5 Torr
- Tempo: 15 minutos
- Fluxo do Gás: 8  $\text{cm}^3/\text{s}$
- Temperatura: 500  $^\circ\text{C}$

### **2ª Etapa: Sinterização por plasma**

- Mistura Gasosa: 20 % H<sub>2</sub> + 80 % Ar
- Pressão: 10 Torr
- Tempo: 1 hora
- Fluxo do Gás: 4 cm<sup>3</sup>/s
- Temperatura: 1150 °C

### **3ª Etapa: Resfriamento da amostra**

- Mistura Gasosa: 80 % H<sub>2</sub> + 20 % Ar
- Pressão: 50 Torr
- Fluxo do Gás: 8 cm<sup>3</sup>/s

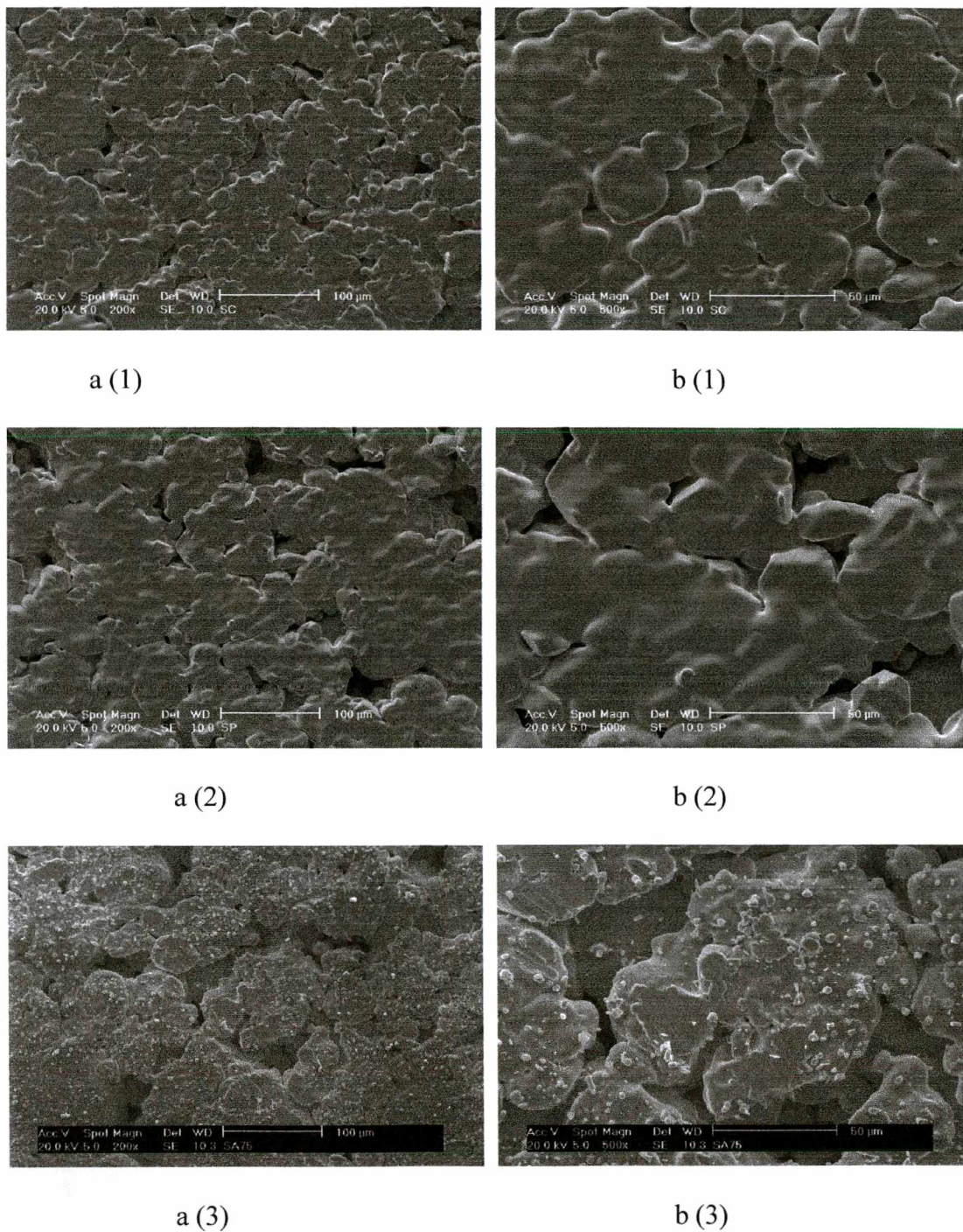
As etapas de limpeza e resfriamento foram realizadas com fluxo de 8 cm<sup>3</sup>/s. Durante o ciclo de limpeza, uma maior renovação da mistura gasosa proporciona uma atmosfera mais pura. Durante a terceira etapa o fluxo de 8 cm<sup>3</sup>/s na pressão de 50 Torr acelera a taxa de resfriamento. Durante a etapa da sinterização, foi mantido um fluxo menor (4 cm<sup>3</sup>/s) a fim de evitar o resfriamento excessivo do sistema, principalmente na configuração ânodo. O valor máximo da corrente (3 A) da fonte utilizada para gerar o plasma foi fator importante na diminuição do fluxo da mistura gasosa durante a sinterização, sendo necessário 2,8 A para manter a temperatura em 1200 °C na pressão de 10 Torr.



A sinterização por plasma na geometria cátodo e na geometria ânodo foi detalhada nos procedimentos experimentais item 3.1.1. A sinterização convencional é realizada em um forno tubular de resistência elétrica, sendo a temperatura medida por um termopar do tipo Pt/10 Rh-Pt. Seguindo o mesmo ciclo de sinterização por plasma as amostras foram aquecidas durante 15 minutos a uma temperatura de 500<sup>0</sup>C e sinterizadas a 1150<sup>0</sup>C durante 1 hora. Uma atmosfera de argônio e hidrogênio ultra-puro (pureza 99,999%) foi usada no processamento tanto da limpeza como da sinterização e do resfriamento.

#### ***4.6 - Caracterização superficial do topo das amostras sinterizadas***

A Figura 4.7 mostra a microestrutura da superfície das amostras sinterizadas. As fotografias a (1) e b (1) foram tomadas de amostras sinterizadas em forno convencional; as fotografias a (2) e b (2) foram tomadas de amostras sinterizadas por plasma na configuração cátodo e as a (3) e b (3) na configuração ânodo. A série **a** mostra o aspecto da superfície externa das amostras, com um aumento de 200 vezes, e a série **b** com 500 vezes; observa-se que, na sinterização em plasma na configuração ânodo, ocorre re-deposição de material na superfície das amostras; este depósito é proveniente do "sputtering" que ocorre no cátodo. Comparando-se a superfície das três amostras, obtidas nos diferentes processos, observa-se uma densificação levemente maior na sinterização por plasma, quando do uso da configuração em que as amostras são fixadas no cátodo (figura a-2 e b-2), evidenciando uma evolução maior da sinterização neste caso.



**Figura 4.7** — Microscopia eletrônica da superfície do topo das amostras de ferro puro sinterizada, durante 1 hora, na temperatura de 1150<sup>0</sup>C, (a) aspecto geral e em (b) detalhes da superfície, sinterização no forno (1), sinterização por plasma na configuração cátodo (2) e na configuração ânodo (3).

A maior eficiência no transporte dos átomos durante a sinterização por plasma na configuração cátodo e o depósito de pequenas partículas na superfície das amostras em plasma na configuração ânodo são relacionadas com os mecanismos de sinterização discutidos a seguir.

#### **4.6.1 – Sinterização em forno**

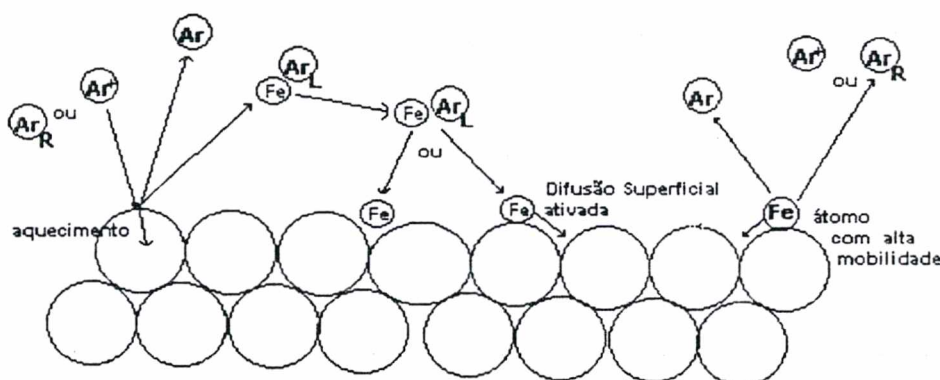
A sinterização do ferro puro, como no presente caso, é um processo termicamente ativado, onde ocorre a formação e crescimento dos contatos entre as partículas de pó por meio de difusão atômica no estado sólido [33-35]. A difusão de átomos para a região do contato entre as partículas gera a continuidade de matéria. Trata-se de difusão superficial, difusão ao longo de contornos de grão e difusão volumétrica. Dada a baixa pressão de vapor do ferro na temperatura de sinterização, uma contribuição do mecanismo de transporte de matéria via evaporação e recondensação deve ser considerada desprezível no caso da sinterização do Ferro puro.

No início da sinterização a difusão superficial e a difusão via contornos de grão contribuem fortemente para a formação e crescimento dos contornos: no estágio avançado da sinterização, quando o tamanho de grão é bem maior e a superfície específica livre já muito pequena, a contribuição destes mecanismos é minimizada.



#### 4.6.2 - Sinterização por plasma na configuração cátodo

No processamento por plasma na configuração cátodo o aquecimento resulta do bombardeamento direto de íons de argônio ou hidrogênio bem como dos neutros rápidos na superfície da amostra. O efeito do argônio é predominante por ser o gás majoritário na mistura gasosa e também em razão da sua elevada massa (40 u.m.a.) comparada com a massa da molécula de hidrogênio (2 u.m.a.). Portanto, será descrito somente o efeito do bombardeamento dos íons e átomos rápidos de argônio sobre o mecanismo de sinterização na superfície da amostra. O esquema desses mecanismos é representado na figura 4.8.



**Figura 4.8** - Esquema do transporte de matéria na superfície da amostra no processo de sinterização por plasma na configuração cátodo.

A amostra é bombardeada pelas seguintes espécies: íons energéticos de argônio  $\text{Ar}^+$  e neutros rápidos  $\text{Ar}$  produzindo dois efeitos importantes: transferência de energia cinética para os átomos da superfície e pulverização catódica.

Um aspecto relevante do efeito de bombardeamento dos íons e neutros rápidos é relacionado com a energia destas partículas. Segundo “Manson” [49, 51], para uma tensão

de 800V aplicada a uma descarga de argônio na pressão de 1 Torr, a energia média dos íons bombardeando o cátodo é de 68 eV e para os átomos rápidos é da ordem de 48 eV.

Analizando as condições da descarga elétrica usada para a sinterização, tipicamente a voltagem pico aplicada é de 500 V a uma pressão de 10 Torr, em uma mistura gasosa de 80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub>. Segundo von Engel [29], o produto *pd* (pressão  $\times$  espessura da bainha catódica) tem uma dependência em  $1/V^2$  e pode-se avaliar, então, que neste experimento o produto *pd* aumenta de um fator aproximado de 2,5 devido a diminuição da tensão aplicada. Também, se de um lado a pressão é multiplicada por um fator 10, com o livre percurso médio de colisão aumentando nas mesmas proporções, é admitido [29] que a espessura da bainha catódica é reduzida do mesmo fator 10. Portanto, o número de colisões íon-átomo na bainha catódica nos experimentos de sinterização, aumenta de um fator, aproximadamente, de 2,5. O efeito conjugado do aumento de colisões íon-átomos ou moléculas na bainha catódica com o valor da tensão aplicada à descarga elétrica ( 500 V pico), indica que a energia das partículas energéticas do plasma diminui de, aproximadamente, um fator 4 em média, em relação aos valores anotados por Manson [49,51]. Portanto podemos estimar a energia dos íons e átomos rápidos bombardeando a amostra em 17 e 12 eV, respectivamente. Considerando que 1eV=11.600 K a energia cinética translacional dos íons e átomos rápidos corresponde a uma temperatura em torno de 200.000 K e 140.000 K, respectivamente. O bombardeamento da superfície por estas partículas energéticas produz dois efeitos:

- *Alta mobilidade dos átomos de ferro na superfície da amostra.* Como os íons ou átomos rápidos de argônio tem massa próxima ( 40 u.m.a.) dos átomos de ferro ( 55 u.m.a.), a função transferência de energia cinética é alta. Portanto, ocorre significativa transferência de energia cinética e conseqüente alta mobilidade

para os átomos de ferro da superfície das partículas. Espera-se, então, uma difusão ativada na região superficial das amostras de ferro resultando num gradativo fechamento dos poros superficiais.

- *Sputtering*. Os íons e neutros rápidos ao bombardearem o cátodo provocam também a pulverização catódica (sputtering) dos átomos. Estes, em parte, voltam a se recondensar na amostra, contribuindo, desta forma para o crescimento dos contatos e a densificação da camada superficial da amostra em sinterização.

Esses dois mecanismos são responsáveis pela ativação da sinterização observada na camada superficial quando da sinterização por plasma na configuração cátodo (figura 4.7, a-2 e b-2).

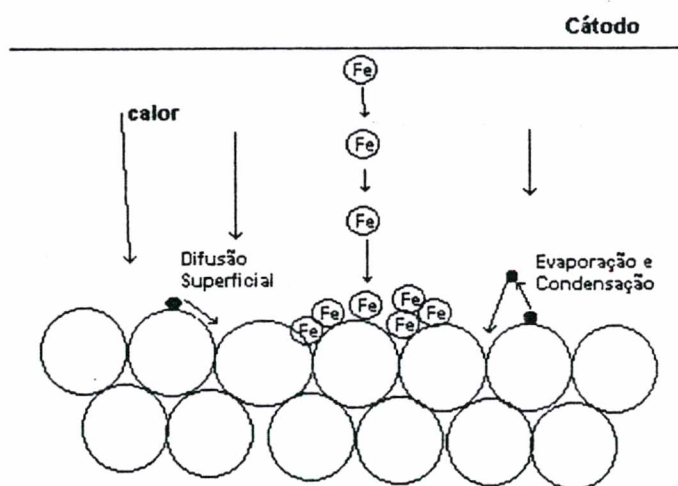
#### 4.6.3 - Sinterização por plasma na configuração ânodo

Na configuração ânodo não há bombardeamento dos íons e átomos rápidos na amostra. O aquecimento ocorre por radiação de calor do cátodo para o ânodo. Na figura 4.9 é apresentado o esquema de aquecimento e transporte de matéria.

Nesta geometria, átomos de ferro são arrancados do cátodo e por difusão em fase gasosa, podem ser depositados na superfície da amostra colocada no ânodo. Para avaliar a energia dos átomos de ferro depositados na amostra, considera-se que o livre percurso médio entre colisões é da ordem de  $8 \times 10^{-3}$  mm [25], e sendo a distância cátodo-ânodo de 4 mm tem-se:

$$p = 10 \text{ Torr} \Rightarrow \text{LPM} = 8 \times 10^{-3} \text{ mm} \Rightarrow 500 \text{ colisões}$$

Mesmo que os átomos de ferro quando pulverizados do cátodo tenham alta energia cinética depois deste número elevado de colisões, podem ficar termalizados com os átomos e moléculas da mistura gasosa. Por outro lado, a amostra colocada no ânodo é bombardeada por elétrons e íons de baixa energia. Como a massa do elétron ( $m_e = 9,10 \cdot 10^{-31}$  kg) é muito menor do que a massa dos átomos de ferro ( $m_{Fe} = 9,26 \cdot 10^{-26}$  kg), a função transferência de energia cinética é da ordem de  $10^{-5}$ . Portanto os átomos depositados na superfície da amostra não têm um acréscimo de mobilidade devido ao bombardeamento de partículas energéticas, como no caso da configuração cátodo. A alta taxa de deposição de átomos arrancados do cátodo, bem como a mobilidade reduzida destes, favorece a formação de pacotes de átomos em forma de pequenas partículas, conforme observado na figura 4.7 a-3 e b-3.



**Figura 4.9** - Esquema de aquecimento e transporte de matéria no processo de sinterização por plasma na configuração ânodo.

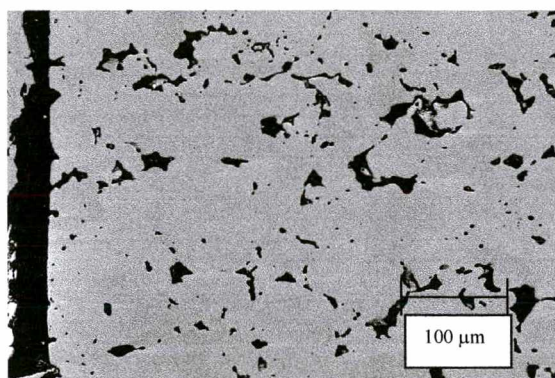


Fotografias da microestrutura da seção transversal do topo das amostras sinterizadas são apresentadas na figura 4.10. Observa-se na sinterização por plasma, tanto na configuração cátodo (figura 4.10 - b) como ânodo (figura 4.10 - c) uma densificação levemente maior, se comparado com a amostra sinterizada no forno (figura 4.10 - a). Tal efeito foi igualmente verificado e analisado quantitativamente em V.J.Batista et alli [21]; segundo os autores, este indica que a difusão de átomos continua ativada até profundidades além da camada superficial, efeito que pode ser atribuído ao bombardeamento da amostra resultando em propagação de fônons no material.

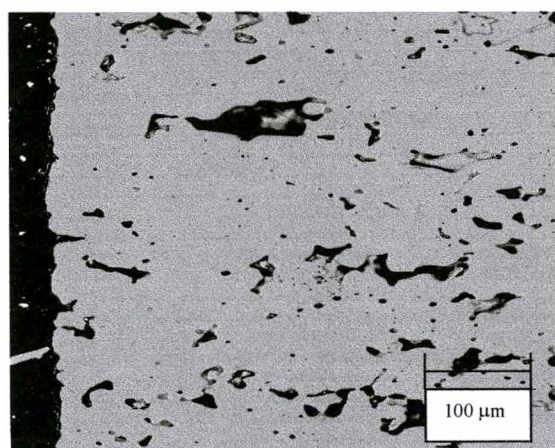
Na mesma figura observa-se, ainda, uma densificação preferencial junto à superfície das amostras sinterizadas por plasma, tanto na configuração cátodo como ânodo, se comparadas com a amostra sinterizada no forno, conforme já discutido anteriormente, quando da análise da superfície externa das amostras. A camada superficial mais densa evidencia que o efeito dos mecanismos de ativação discutidos vai além da superfície externa da amostra em interação com as espécies ativas do plasma.

Com o objetivo de quantificar a maior densificação superficial na sinterização por plasma, foram feitas medidas de porosidade tanto na superfície como na seção transversal da amostra. No entanto, a dispersão dos resultados não permitiu evidenciar de forma clara este efeito.

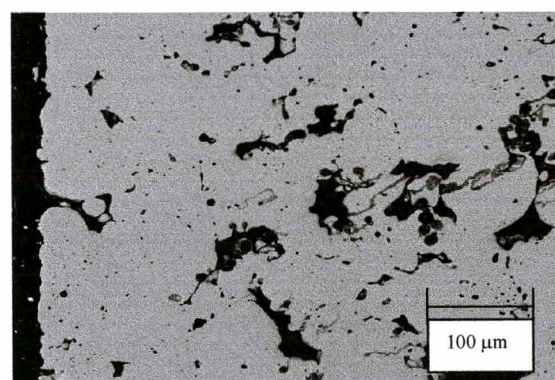




(a)



(b)



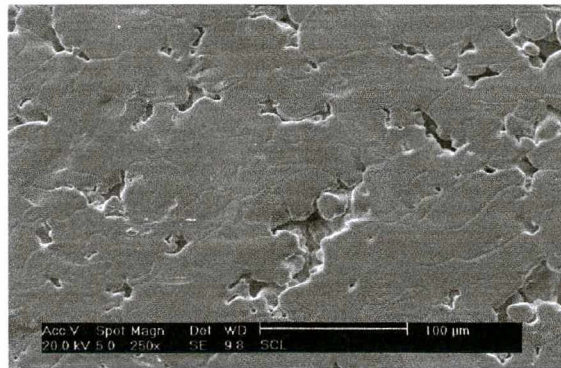
(c)

**Figura 4.10** – Microestrutura da seção transversal do topo de amostras de ferro puro sinterizado, a 1150 °C em 1 hora no: forno elétrico (a), por plasma na configuração cátodo (b) e na configuração ânodo (c). Aumento de 200 x

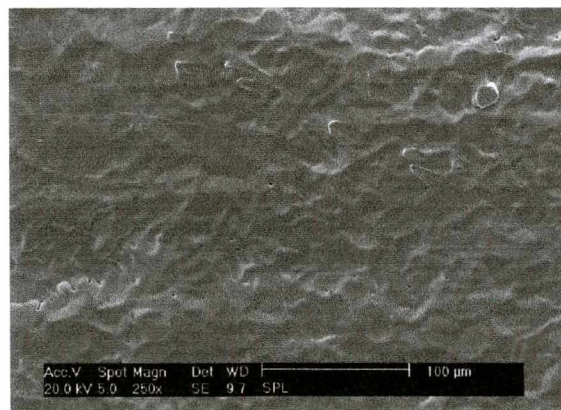
#### ***4.7 - Estudo da parte lateral das amostras sinterizadas***

Na parte lateral da amostra, ao efeito da compactação é acrescido o atrito com as paredes da matriz durante a extração, resultando numa porosidade menor na superfície já no estado a verde. Em decorrência, observa-se, na superfície lateral, uma densificação praticamente completa nas amostras sinterizadas por plasma (fig. 4.11 – b e c), ao contrário da amostra sinterizada no forno elétrico (figura 4.11 a); nestas figuras observa-se melhor a ativação do transporte de massa na sinterização por plasma do que nas figuras 4.7 e 4.10 discutidas anteriormente. As micrografias das amostras sinterizadas no plasma mostram que a superfície lateral das amostras é fechada tanto na configuração cátodo (figura 4.11 – b) como ânodo (figura 4.11 – c). O fechamento da superfície na parte lateral da amostra sinterizada por plasma é atribuído aos mecanismos discutidos nos itens B-2 e 3. Na amostra sinterizada por plasma na configuração ânodo é observado, na superfície lateral, o depósito de pequenas partículas, o mesmo que no topo das amostras.

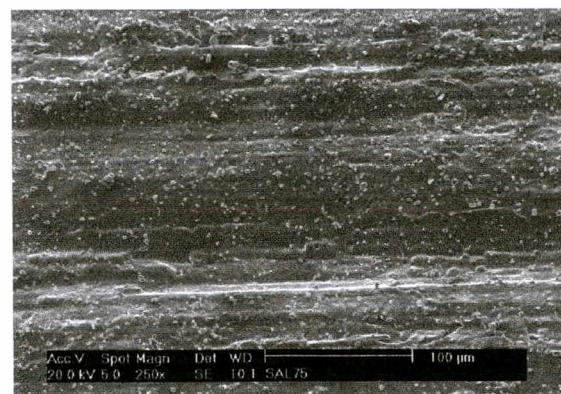
Na figura 4.12 são apresentadas as micrografias da seção transversal da região lateral de amostras sinterizadas no forno (a), por plasma configuração cátodo (b) e na configuração ânodo (c). Na sinterização por plasma tanto na configuração cátodo como ânodo é observado uma camada superficial com alta densificação, até uma profundidade da ordem de 100  $\mu\text{m}$ . A presença de uma camada superficial de alta densidade foi, também observada em pesquisa anterior, por Batista e co-autores [21].



(a)



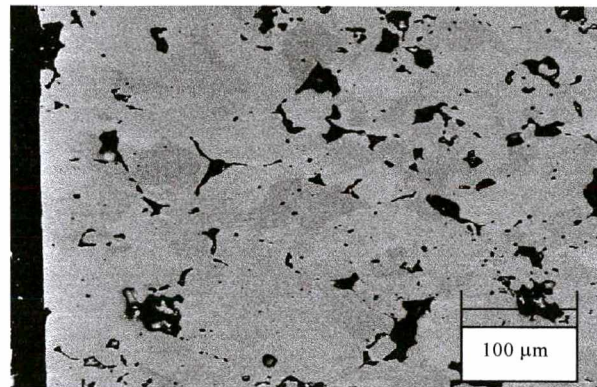
(b)



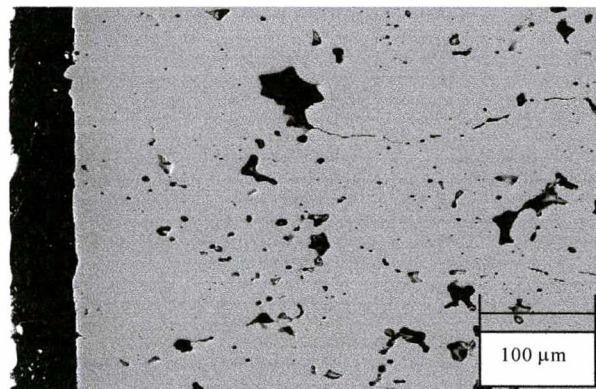
(c)

**Figura 4.11** – Microscopia eletrônica da superfície lateral da amostra sinterizada de ferro puro em: forno convencional (a), por plasma na configuração cátodo (b) e na configuração ânodo (c).

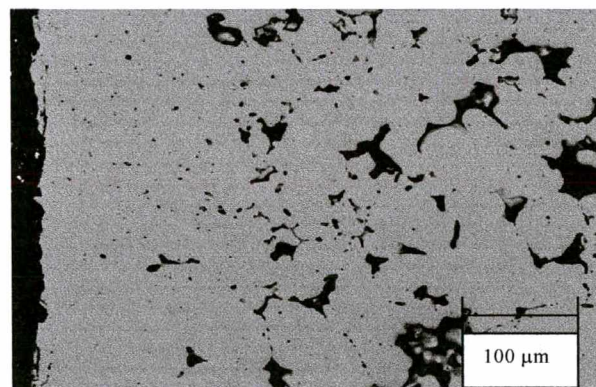




(a)



(b)



(c)

**Figura 4.12** – Microestrutura da região lateral da amostra de ferro puro sinterizado: forno elétrico (a), plasma na configuração cátodo (b) e na configuração ânodo (c).

No trabalho citado [21], foi utilizada a fração do pó de ferro com tamanho de partícula menor que 40  $\mu\text{m}$ , e a sinterização foi realizada em 1120  $^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos; a espessura da camada densa observada, coincidentemente foi de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , sendo a sua formação atribuída ao mecanismo de sputtering e condensação de átomos.

Na presente pesquisa, a sinterização foi processada a 1150  $^{\circ}\text{C}$  durante 60 minutos. As amostras foram produzidas com pó de ferro grosseiro, com tamanho médio de partículas de 100  $\mu\text{m}$ . Os resultados das medidas da espessura da camada externa mais densa obtida na sinterização por plasma, demonstram que esta está, de certa forma, relacionada com o tamanho de partícula dos pós de Ferro utilizados e, em decorrência, com a profundidade média alcançada pelos canais porosos em contato imediato com a superfície externa; os átomos quando da sua redeposição, após pulverização catódica, além da superfície, alcançam também os canais porosos, promovendo a deposição de material nos mesmos. Se a camada citada fica completamente densa ou apenas mais densa do que o restante da amostra, vai depender da porosidade inicial da amostra, do tempo e da temperatura de sinterização.

A tabela 4.1 apresenta resultados do estudo da evolução da porosidade, em relação a profundidade ao longo da seção transversal das amostras, obtidas nas seguintes condições de sinterização: forno, plasma com a amostra colocada no cátodo e com amostra colocada no ânodo.

As medidas foram realizadas a partir de imagens obtidas com aumento de 200 x. Para cada processo, foram sinterizadas 4 amostras; em cada amostra a porosidade foi medida em oito posições diferentes. Dos valores obtidos, foram retirados os dois resultados mais altos e mais baixos, para diminuir a influência de eventuais falhas de enchimento e/ou gradientes de tensão ocorridos durante a compactação, uma vez que as amostras

foram produzidas em laboratório, com enchimento manual, e prensagem em prensa operada manualmente. Os valores de porosidade apresentados na tabela 4.1, são portanto, a média de 28 medidas.

**Tabela 4.1** – Perfis de porosidade das amostras ao longo da seção transversal.

Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Forno (%)	Desvio (%)	Cátodo (%)	Desvio (%)	Ânodo (%)	Desvio (%)
10,6	8,5	3,3	1,2	0,7	1,5	0,8
20	7,9	2,8	1,2	0,6	1,6	1,1
40	7,3	2,7	1,2	0,6	1,8	1,7
60	8,1	2,7	1,5	0,6	4,4	1,3
100	8,6	2,0	6,4	1,0	7,0	0,9
200	8,5	1,7	8,0	1,5	8,4	0,5
300	8,5	1,1	8,6	1,4	9,1	0,4
400	8,7	0,9	9,3	0,9	9,4	0,7

A fim de visualizar a variação da porosidade em função da profundidade na amostra os resultados da tabela 4.1 são reproduzidos na forma de curvas e apresentados na figura 4.13.

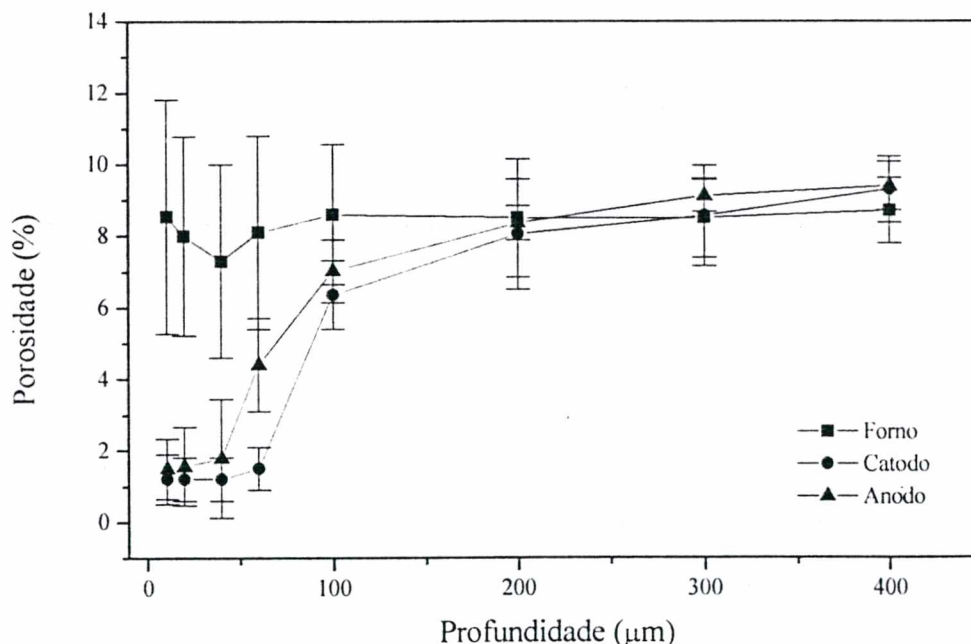
A análise destes resultados permite concluir:

1. As amostras sinterizadas no forno apresenta porosidade em torno de 8 % (8 % volumétrico); esta é relativamente uniforme ao longo de toda a amostra.
2. Na sinterização por plasma no ânodo é observada a formação de uma camada superficial mais densa, de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espessura. Esta ocorre em decorrência do mecanismo de sputtering e recondensação de átomos, conforme discutido acima.
3. Enquanto que na sinterização por plasma na configuração ânodo, a porosidade aumenta gradualmente até um valor de 8 a 10%, numa profundidade de



aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , na configuração cátodo, ela permanece num mesmo patamar em torno de 1 % até a profundidade de 60  $\mu\text{m}$ , aumentando a seguir para os mesmos 8 a 10 %.

Assim, o efeito da sinterização em cátodo sobre a densificação superficial é mais pronunciado, confirmando que, ao mecanismo de sputtering e condensação, ocorre ativação da difusão resultante do bombardeamento da superfície pelas partículas pesadas, íons e átomos rápidos. A transferência de energia cinética durante as colisões com átomos de ferro da superfície aumenta a difusividade destes e, conseqüentemente, ocorre uma maior densificação.



**Figura 4.13**– Perfil de porosidade ao longo da seção transversal das amostras sinterizadas nos três processos: forno elétrico, plasma configuração cátodo e plasma configuração ânodo.

### **PARTE III - Sinterização por plasma de amostras de Ferro na configuração ânodo, com cátodo de aço inox, visando o enriquecimento superficial da amostra via pulverização catódica com redeposição no ânodo (amostra)**

A introdução de elementos de liga na metalurgia do pó é feita tradicionalmente durante a etapa da mistura dos pós, na forma de pós elementares ou ligas portadoras dos elementos desejados [64,65]. Em muitas aplicações, no entanto, não é necessário que os elementos de liga estejam presentes em toda a seção do material, mas somente na região superficial; este efeito poderiam ser obtido usando o efeito de pulverização catódica, quando da sinterização da amostra no ânodo, desde que o cátodo contenha, na sua composição, os elementos de liga desejados.

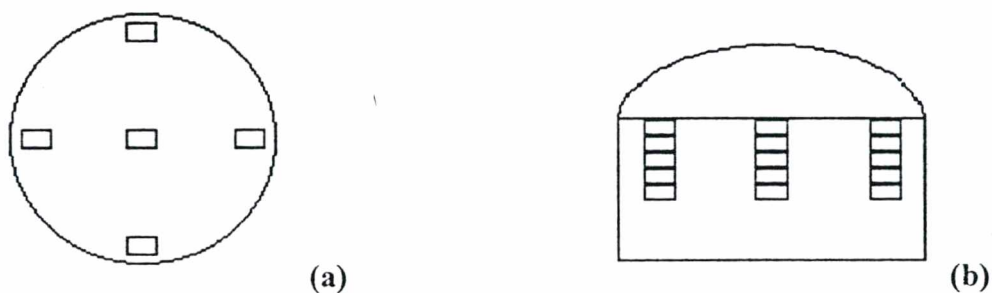
A seguir são apresentados resultados relativos ao depósito, e a difusão, de elementos de liga em amostras de ferro sinterizados por plasma, na configuração ânodo, utilizando cátodo de aço inoxidável ABNT 310, contendo 25 % de Cr e 19 % de Ni (% em peso) como fonte para o fornecimento dos elementos de liga Cr e Ni.

Foram produzidas amostras variando os seguintes parâmetros:

- a pressão da mistura gasosa;
- a temperatura de sinterização;
- o tempo de sinterização;
- o fluxo da mistura gasosa durante a sinterização;
- a composição da mistura gasosa.



O valor médio da composição química da superfície das amostras é obtido a partir de cinco medidas efetuadas em posições diferentes como é mostrado na figura 4.14 (a). Cada medida foi realizada em uma área retangular de  $600 \times 200 \mu\text{m}$ . Para a seção transversal os valores resultam de um total de três medidas realizadas em três posições diferentes como é ilustrado na figura 4.14 (b). Cada medida foi feita num quadrado de área de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Várias medidas em seqüência permitem obter o perfil da composição química.



**Figura 4.14** – Posição das medidas da composição química: (a) superfície (b) seção transversal.

#### **4.8 - Espectroscopia de emissão ótica**

Serão apresentados primeiramente os resultados de espectroscopia de emissão ótica identificando as espécies excitadas presentes no plasma e, depois, os resultados das medidas da composição química superficial e o perfil de concentração dos elementos Cr e Ni nas amostras sinterizadas.

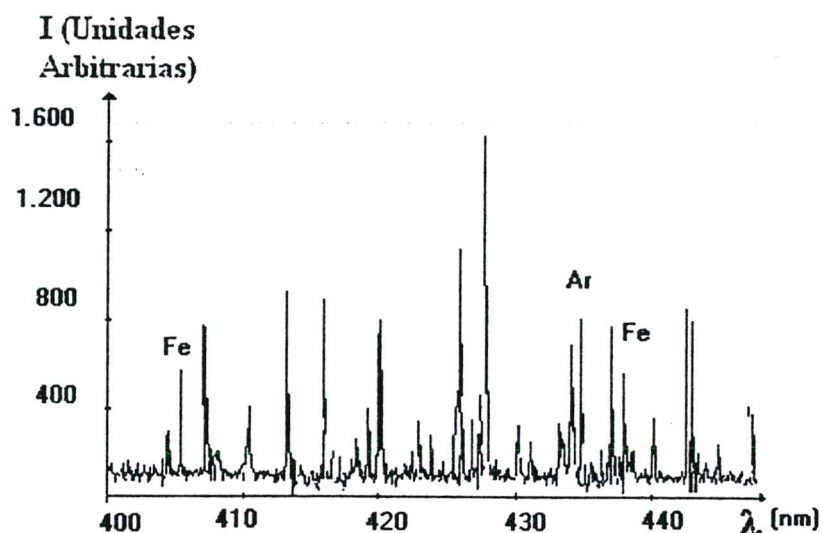
#### 4.8.1 - Identificação das espécies presentes no plasma.

Na parte II do capítulo “resultados e discussões” foi observado que o sputtering é importante no processo de sinterização por plasma. Com um cátodo externo de aço inoxidável ABNT 310, é de se esperar que o bombardeamento iônico do cátodo promova o sputtering dos elementos Fe, Cr e Ni que podem ser identificados por espectroscopia ótica de emissão. A faixa de detecção de comprimento de onda do conjunto, janela de observação e monocromador, situa-se entre 400 e 750 nm. De fato foram detectadas linhas espectrais de argônio, cromo e ferro através da janela do reator (vidro borossilicato). A linha espectral mais intensa do níquel encontra-se entre 280 e 300 nm, fora da faixa de detecção do sistema ótico. As linhas espectrais identificadas são apresentadas na tabela 4.2.

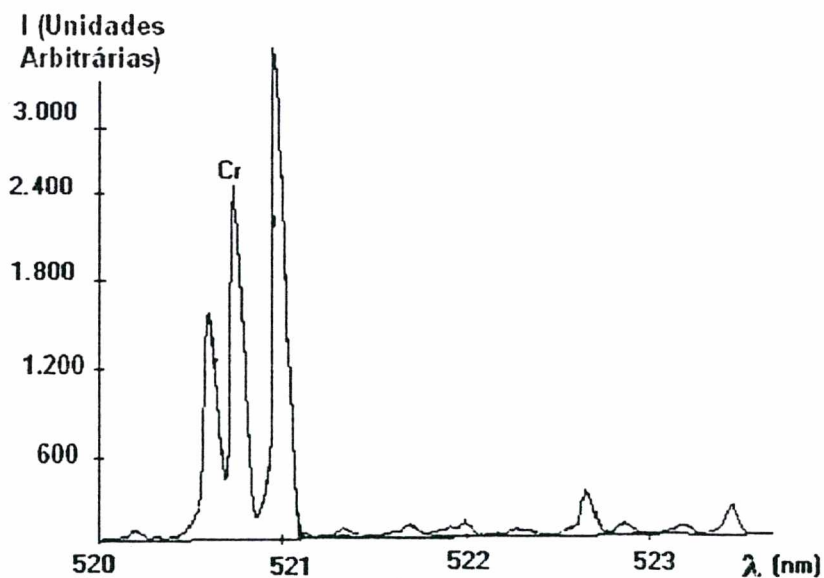
**Tabela 4.2** – Comprimento de onda das linhas espectrais identificadas por espectroscopia ótica.

Elementos	Comprimento de Onda (nm)
Argônio	435
Cromo	521
Ferro	405

Na figura 4.15 é apresentado o espectro de emissão na faixa de comprimento entre 400 e 440 nm, identificando as linhas do ferro e do argônio e na figura 4.16 é mostrado o espectro de emissão na faixa de comprimento de onda entre 520 a 524 com a linha do cromo.



**Figura 4.15** – Espectro identificando as linhas do ferro e argônio na faixa do comprimento de onda de 400 e 440 nm.



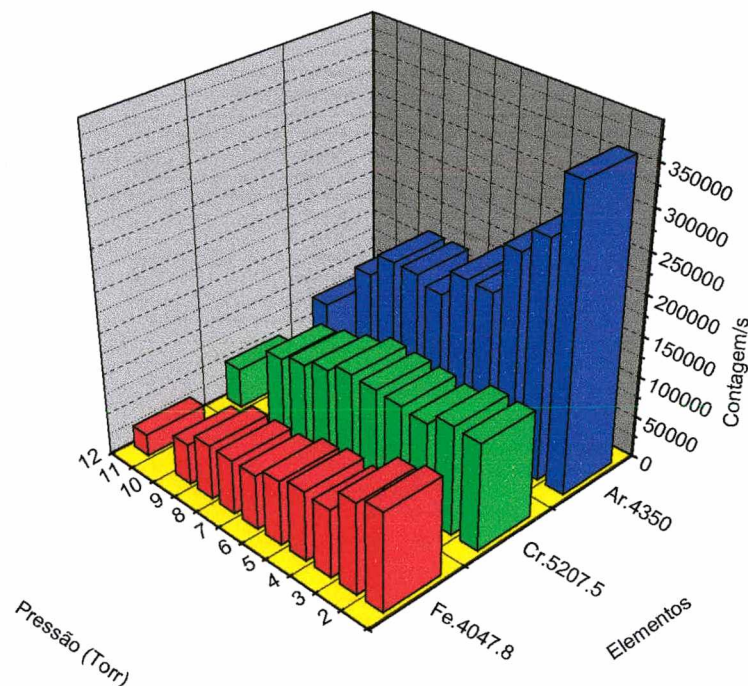
**Figura 4.16** – Espectro identificando a linha do Cr na faixa do comprimento de onda entre 520 e 524 nm.

É importante salientar que as medidas de espectroscopia ótica detectam a luz emitida pelas espécies presentes na região luminescente da descarga elétrica da região catódica, não sendo diretamente relacionadas com a quantidade de material depositado no ânodo. Além disso, são medidas de intensidade relativas que indicam a presença destes elementos e sua evolução em função dos parâmetros da descarga elétrica. As medidas de espectroscopia ótica foram realizadas em função da pressão e da temperatura de sinterização, em mistura gasosa de 80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub>, com fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s.

#### **4.8.2 - Evolução da intensidade das linhas espectrais do argônio, cromo e ferro em função da pressão.**

Na figura 4.17 é mostrada a evolução da intensidade das linhas espectrais do ferro, do cromo e do argônio em função da pressão. Ajustando-se a potência transferida ao plasma, a temperatura foi mantida constante em 1150 °C. As medidas foram feitas na região luminescente a uma distância próximo do cátodo com o auxílio da fibra ótica.

Observa-se que a intensidade das linhas espectrais do cromo, do ferro e do argônio diminuem com o aumento da pressão. Este fato é atribuído à diminuição da temperatura eletrônica que ocorre na descarga elétrica com o aumento da pressão [29]. Com a diminuição da energia cinética dos elétrons, as reações de excitação dos átomos são menos eficientes, com o conseqüente decréscimo da intensidade das linhas tanto do cromo e ferro como do argônio.

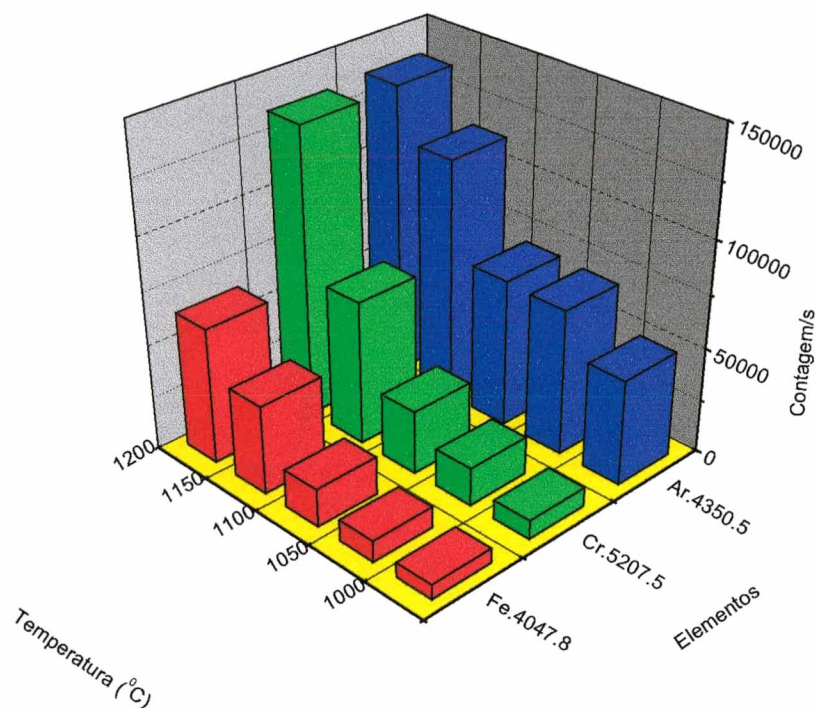


**Figura 4.17** – Evolução da intensidade das linhas espectrais do Fe, Cr e Ar em função da pressão da descarga, na temperatura de 1150 °C e mistura gasosa de 80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub> em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s.

#### 4.8.3 - Evolução da intensidade das linhas espectrais do argônio, cromo e ferro em função da temperatura da amostra.

Na figura 4.18 é mostrada a evolução da intensidade das linhas espectrais do cromo, do ferro e do argônio em função da temperatura. A pressão foi mantida em 10 Torr e a escolha da temperatura é obtida pelo ajuste da tensão aplicada ao plasma.





**Figura 4.18** – Evolução da intensidade das linhas espectrais do cromo, argônio e do ferro em função da temperatura na pressão de 10 Torr, em atmosfera gasosa de 80 % de Ar + 20 % H<sub>2</sub> e fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s.

Observa-se que a intensidade das linhas espectrais do ferro e do cromo aumentam significativamente com a temperatura. Observa-se, ainda, um aumento se bem que menos pronunciado, da intensidade da linha do argônio. Como o incremento da temperatura é obtido pelo aumento da potência transferida ao plasma, ocorre um aumento da densidade eletrônica e, portanto, da taxa de excitação dos átomos de argônio. No caso das linhas do ferro e cromo, ao acréscimo da densidade eletrônica, soma-se a maior densidade de átomos destes elementos na fase gasosa, resultando na maior densidade iônica e portanto de átomos arrancados do cátodo.

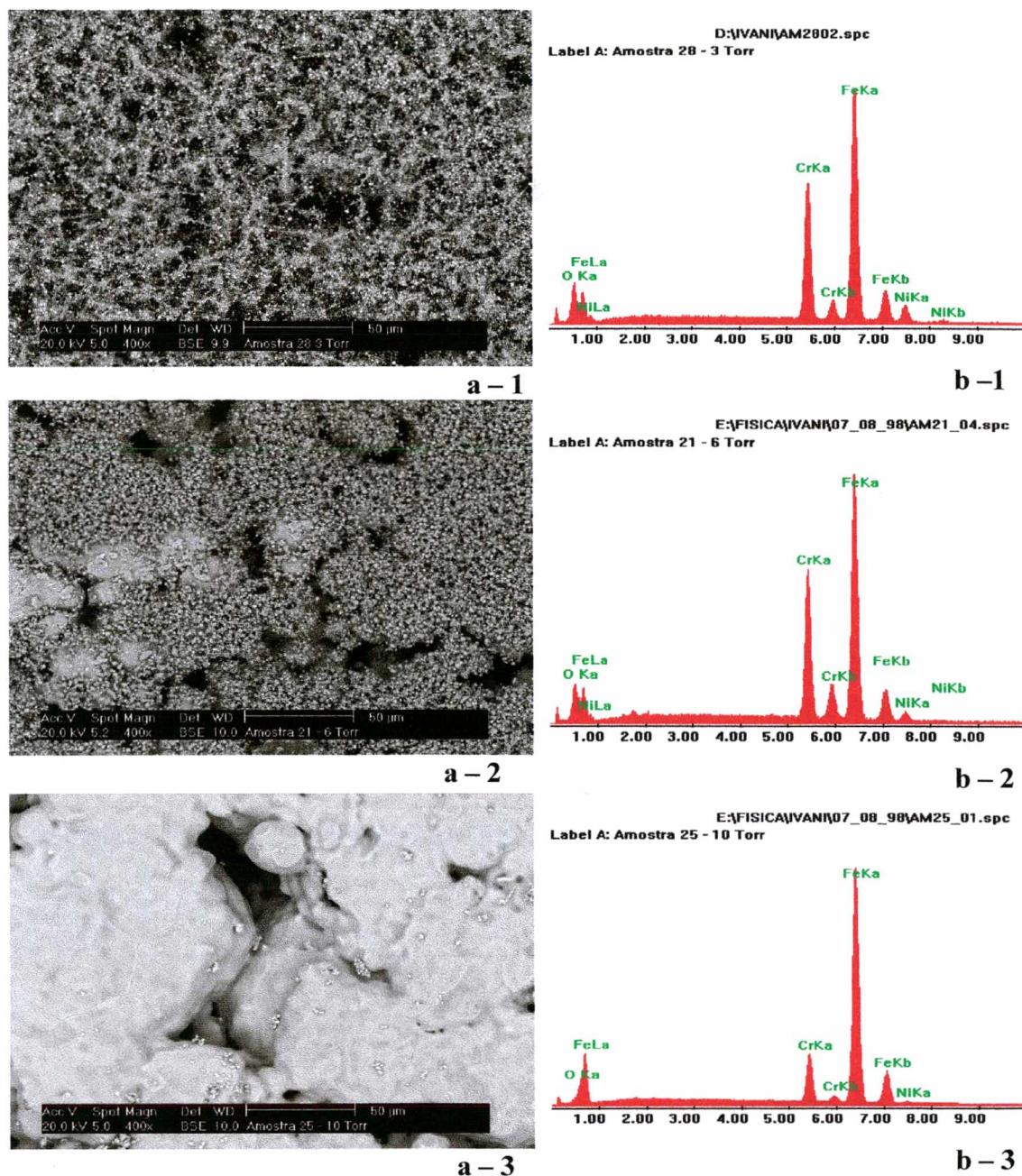
Em resumo, a presença de átomos de ferro e cromo detectada na região luminescente da descarga elétrica mostra que a pulverização catódica é um efeito importante, resultando na oferta de elementos como, por exemplo, o cromo. Como a descarga é gerada numa configuração ânodo-cátodo confinada, é de se esperar que parte destes átomos depositam-se na superfície da amostra e, por difusão durante a sinterização, formam uma camada superficial enriquecida com elemento de liga. Os resultados deste estudo são apresentados a seguir.

#### ***4.9 - Caracterização da amostra.***

##### **4.9.1 - Variação da concentração dos elementos cromo e níquel em função da pressão**

Foram sinterizadas amostras de ferro puro, 5 mm de altura, afixadas ao ânodo, com cátodo de aço inoxidável, com 15 mm de altura. As amostras foram sinterizadas em 1150 °C, por 40 minutos, em mistura gasosa de 80% H<sub>2</sub> + 20% Ar e com fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s, variando a pressão de 3 a 12 Torr.

Na figura 4.19 (a) são apresentadas as superfícies do topo das amostras sinterizadas (aumento de 400 x), a 3, 6 e 10 Torr, e na figura 4.19 (b) o respectivo espectro de análise dos elementos depositados na superfície. As micrografias e os espectros foram identificados da seguinte forma: para a pressão de 3 Torr pelo número 1, 6 Torr pelo número 2 e 10 Torr pelo número 3.



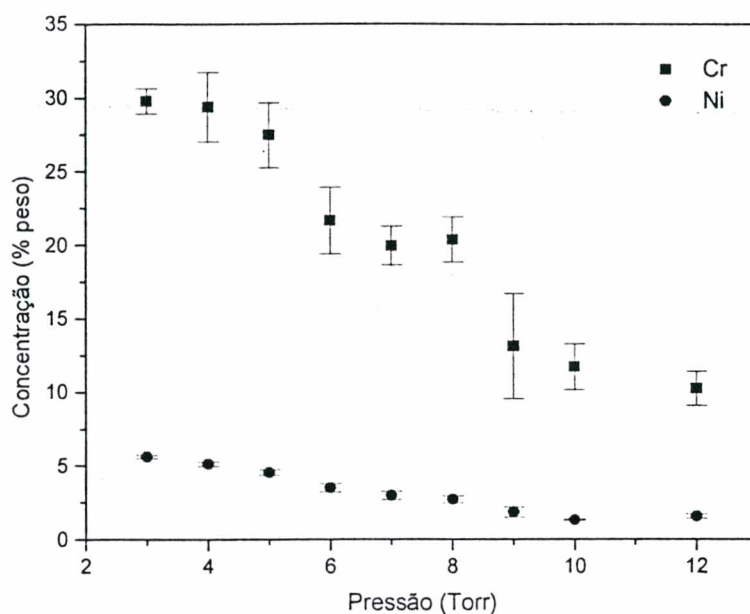
**Figura 4.19** – Microscopia eletrônica do topo da superfície das amostras sinterizadas a 3 (a-1), 6 (a-2) e 10 Torr (a-3), na configuração ânodo com cátodo de aço inoxidável e o respectivo espectro por energia dispersiva da região (b).

Comparando a superfície das três amostras pode-se observar, nas figuras a-1 e a-2, que as amostras apresentam uma coloração escura, enquanto a superfície da amostra



a-3 apresenta-se clara. A coloração escura observada nas amostras sinterizadas a 3 e 6 Torr é relacionada com a presença do pico de oxigênio identificado nos espectros b-1 e b-2, enquanto que na amostra a-3 sinterizada a 10 Torr, que mostra uma superfície clara, o pico do oxigênio não é identificado no espectro b-3. Observa-se, também, que com o aumento da pressão de 3 a 6 Torr, a coloração escura e a intensidade relativa do pico do oxigênio diminuem. Pode-se, portanto, atribuir a presença de óxidos na superfície da amostra ao vapor de água ou oxigênio residual proveniente das paredes e componentes da câmara do reator. Quando a sinterização é processada a 10 Torr, a proporção de oxigênio na mistura gasosa é suficientemente pequena para que este não seja detectado nem pela coloração da amostra nem através do espectro b-3.

Na figura 4.20 é apresentada a evolução da concentração de Cr e Ni no topo da superfície das amostras. Observa-se uma diminuição significativa na concentração superficial de elementos de liga com o aumento da pressão da mistura gasosa. Foi observado na caracterização do plasma por espectroscopia de emissão que ocorre uma leve diminuição da intensidade da linha do cromo com o aumento da pressão. No entanto esta variação não é suficiente para justificar a forte diminuição da concentração de cromo depositado na superfície da amostra. Dois fatos podem ser responsáveis pela evolução do cromo e níquel depositados na superfície da amostra, em função da pressão: o espalhamento de átomos, arrancados do cátodo durante a difusão em fase gasosa que aumenta com a pressão e os óxidos formados na superfície. Como o livre percurso médio entre colisões é inversamente proporcional à pressão, deve ocorrer aumento do espalhamento e portanto da perda destes átomos no transporte desde o cátodo até a amostra.



**Figura 4.20** – Influência da pressão sobre a concentração de cromo e níquel depositado na superfície da amostra.

A oxidação da superfície mais elevada a baixa pressão, sendo um fator prejudicial à difusão dos átomos de cromo e níquel para o interior da amostra, também pode contribuir para a alta concentração de cromo observada principalmente na superfície da amostra nas pressões menores. O efeito da oxidação superficial, formando, preferencialmente, óxidos de cromo, é certamente preponderante já que a proporção de cromo na superfície da amostra é até maior do que a composição química do cátodo externo. De fato, é geralmente admitido que a estequiometria é conservada em processos de sputtering, em particular no caso da liga 60%Ti + 20%V + 20%Cr [66] e portanto, poderia se esperar que estando num processo de deposição, a proporção de ferro, cromo e níquel seja conservada. Tal fato não é observado, e o excesso de cromo medido pode ser atribuído à oxidação superficial, dificultando a difusão e gerando um acúmulo deste elemento na superfície. Em

relação ao níquel, a porcentagem encontrada, em torno de 6% a 3 Torr e 2% a 10 Torr em peso, é significativamente menor comparada com a proporção do cátodo. Esta anomalia no momento não pode ser explicada e necessita de estudos complementares para ser entendida.

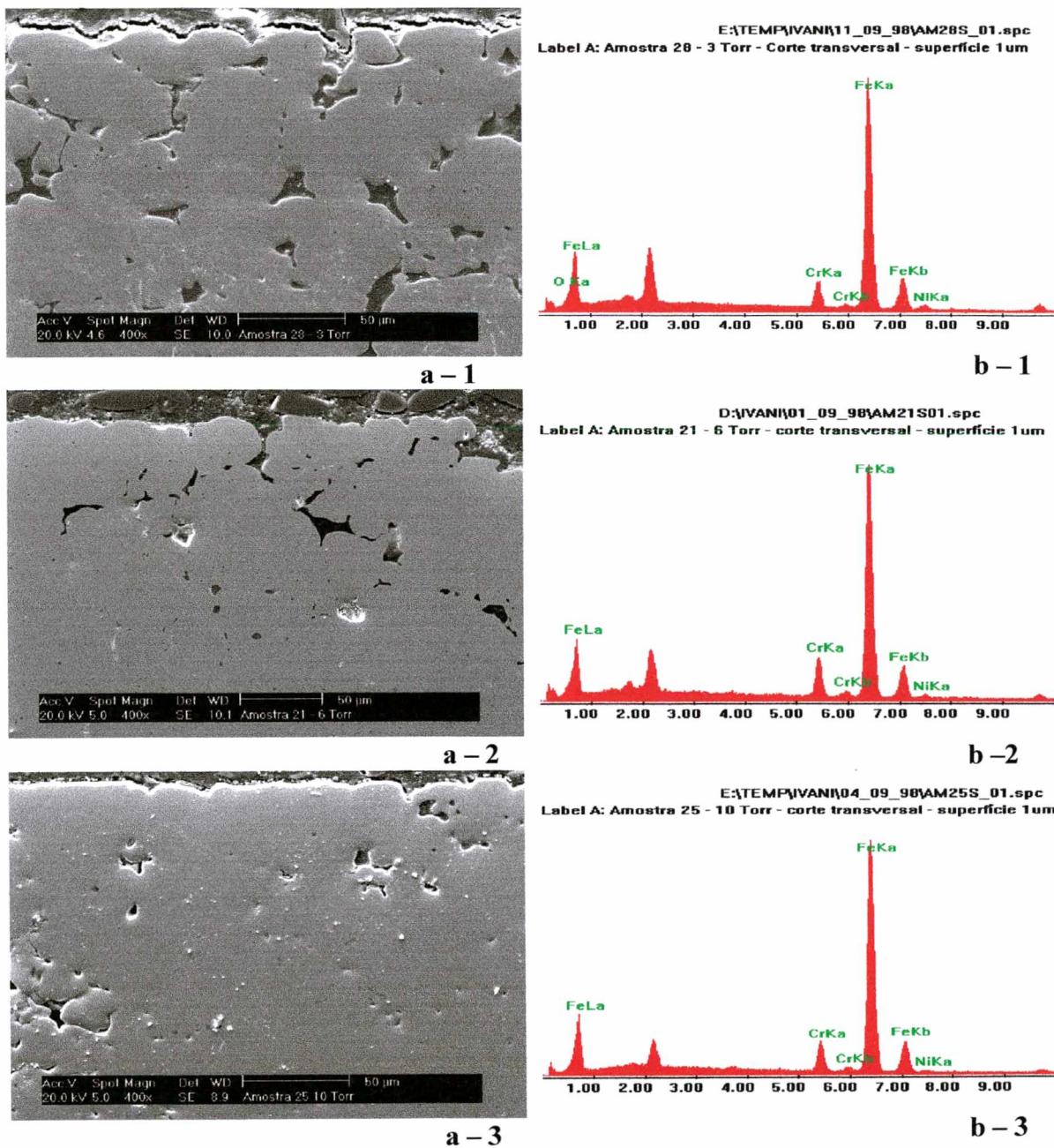
Complementando as observações feitas na superfície, análises da evolução da sinterização e da difusão dos elementos cromo e níquel são mostradas e discutidas a seguir. Na figura 4.21 (a) são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras sinterizadas a 3, 6 e 10 Torr e, na figura 4.21 (b), o respectivo espectro identificando a composição química da amostra, medido a uma distância de 1  $\mu\text{m}$  da superfície.

Os perfis de concentração de cromo e níquel das amostras sinterizadas em 3 Torr (a) e 10 Torr (b) são mostrados na figura 4.22.

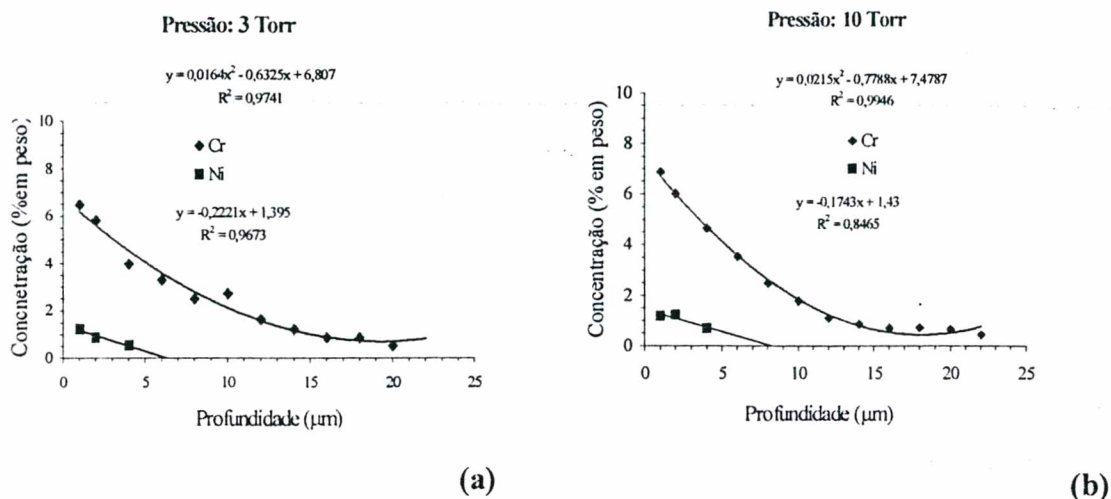
Desse conjunto de resultados é possível destacar:

1. O pico do oxigênio nos espectros medidos a 1  $\mu\text{m}$  de profundidade, apresentados na figura 4.21 (b), não foi detectado. Pode-se concluir, portanto, que o oxigênio observado na superfície das amostras sinterizadas a 3 e 6 Torr (figura 4.20 b-1 e b-2) é provável que seja proveniente da degasagem das paredes do reator e do pó de ferro utilizado.
2. A intensidade do cromo a 1  $\mu\text{m}$  de profundidade, nas amostras sinterizadas a 3, 6 e 10 Torr, fica aproximadamente constante no valor de 6,8 % em peso. Na superfície a 3 Torr, foi encontrado o valor de 30% e a 10 Torr, um valor de 12 % em peso. Esta diferença significativa a 3 Torr (30 % para 6,8 %) enquanto que a 10 Torr é medido uma mudança bem menor (12% para 7,5%), confirma que a presença de oxigênio detectada a 3 Torr dificulta a difusão do cromo.





**Figura 4.21** – Micrografias da seção transversal de amostras sinterizada na pressão de 3 (a-1), 6 (a-2) e 10 (a-3) Torr, na temperatura de 1150  $^{\circ}$ C, tempo de 30 minutos, com o respectivo espectro de concentração dos elementos.



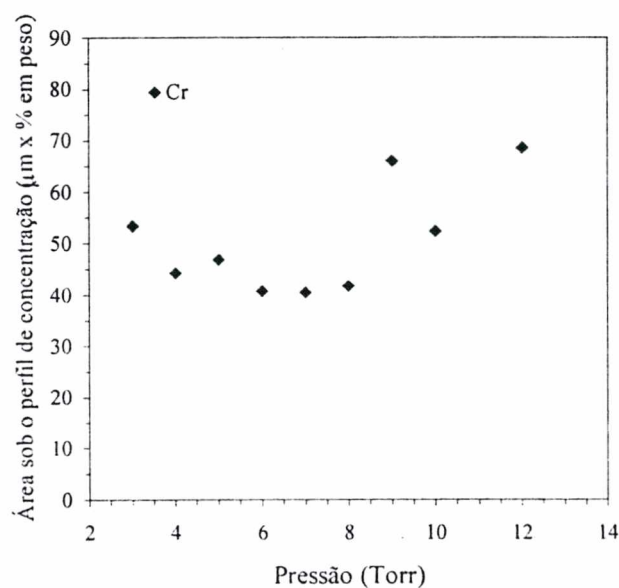
3 Torr  $\text{Cr} \Rightarrow \int_0^{20} 0,0164x^2 - 0,6325x + 6,807 = (53,4 \% \text{ Wt} \times \mu\text{m})$

10 Torr  $\text{Cr} \Rightarrow \int_0^{22} 0,0215x^2 - 0,7788x + 7,4787 = (52,3 \% \text{ Wt} \times \mu\text{m})$

**Figura 4.22** – Perfis de concentração de Cr e Ni das amostras: (a) processada a 3 Torr e (b) processada a 10 Torr.

3. A amostra sinterizada a 3 Torr apresenta uma porosidade maior perto da superfície do que a amostra processada a 6 e, mais ainda, a 10 Torr. Esta observação também é atribuída a presença de óxidos na superfície das amostras processadas a 3 e 6 Torr, dificultando a sinterização ativada, discutida na parte II deste capítulo, especificamente a difusão dos átomos de ferro e cromo depositados.
4. Na temperatura de processamento, 1150 °C, o cromo e níquel depositados na superfície, difundidos no interior da amostra, formam uma camada enriquecida com estes elementos. Como a quantidade de níquel depositada na superfície é da ordem de 6% a 2% em peso, dependendo da pressão, sua proporção na camada é relativamente pequena. O cromo é detectado até uma profundidade de 20 μm com um perfil

variando de 8 a 1% em peso. Pode-se observar, também, que a área sob o perfil de concentração do cromo, que representa a quantidade total do elemento introduzido na amostra é aproximadamente constante para pressões variando de 3 a 12 Torr, como é mostrado na figura 4.23. Como já discutido, a medida que a pressão aumenta, mesmo que a porcentagem de cromo diminua, ocorre o decréscimo da oxidação e a difusão é favorecida.



**Figura 4.23** – Variação da área sob o perfil de concentração de Cr em função da pressão.

#### 4.9.2 - Variação da concentração do cromo em função da temperatura de sinterização.

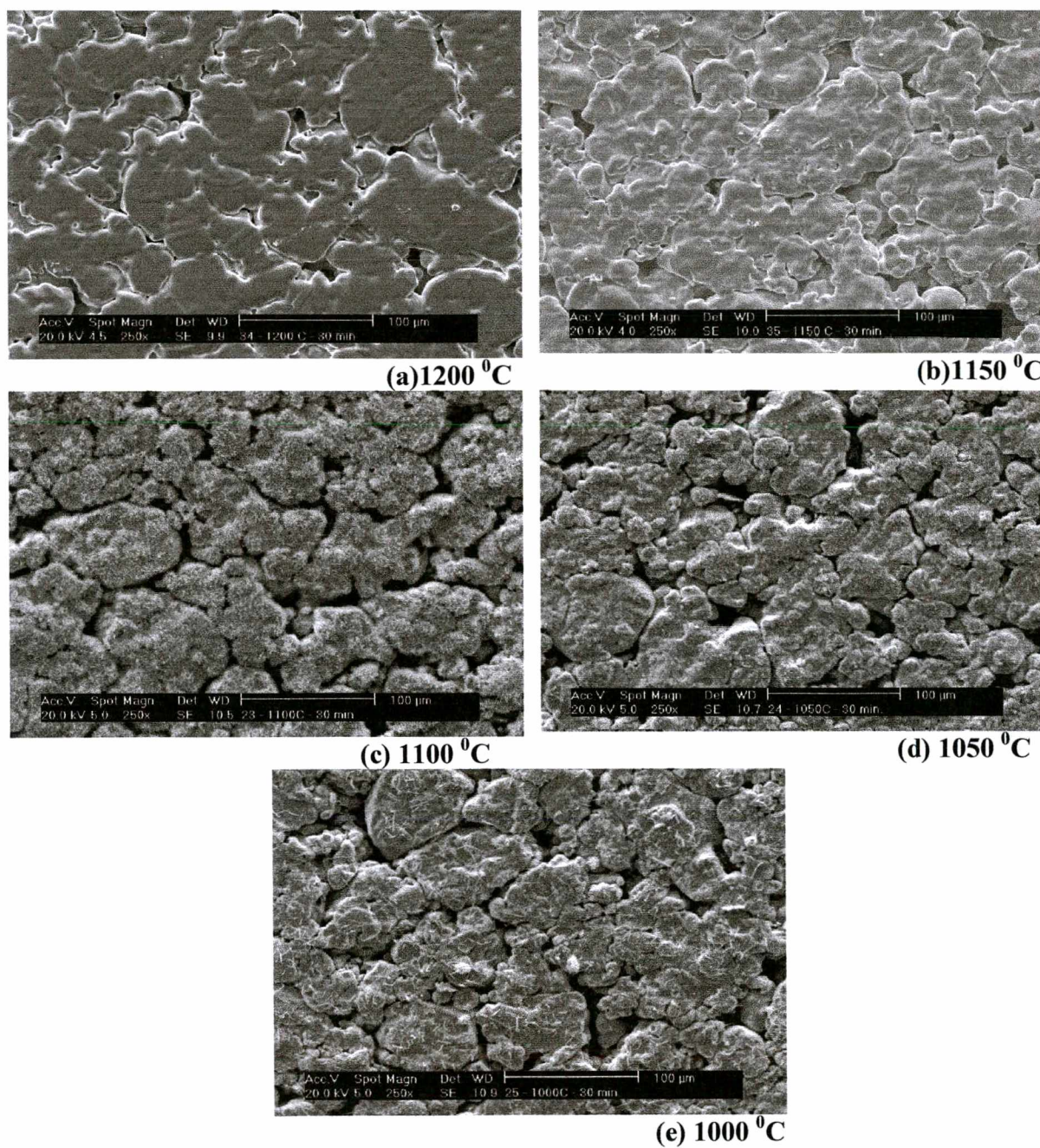
Para o presente estudo, as amostras foram sinterizadas na configuração ânodo confinado em mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>, na pressão de 10 Torr, durante 30 minutos e em temperaturas variando de 1000 a 1200 °C.



Na figura 4.24 são apresentadas imagens da superfície do topo das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200 (a), 1150 (b), 1100 (c), 1050 (d) e 1000 °C (e). Fica evidenciado que quanto mais elevada é a temperatura, maior continuidade de matéria entre as partículas é obtida, conforme esperado. As amostras sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1050 e 1000 °C não apresentam uma sinterização superficial adequada e foi observada uma coloração superficial escura. Isso se deve a oxidação do cromo, uma vez que o óxido é mais estável em temperaturas menores, ou seja, o potencial a atmosfera do reator não é suficientemente pura, nesta faixa de temperaturas, para evitar a oxidação. Nas amostras sinterizadas a temperaturas de 1150 e 1200 °C foi observada uma aparência superficial clara.

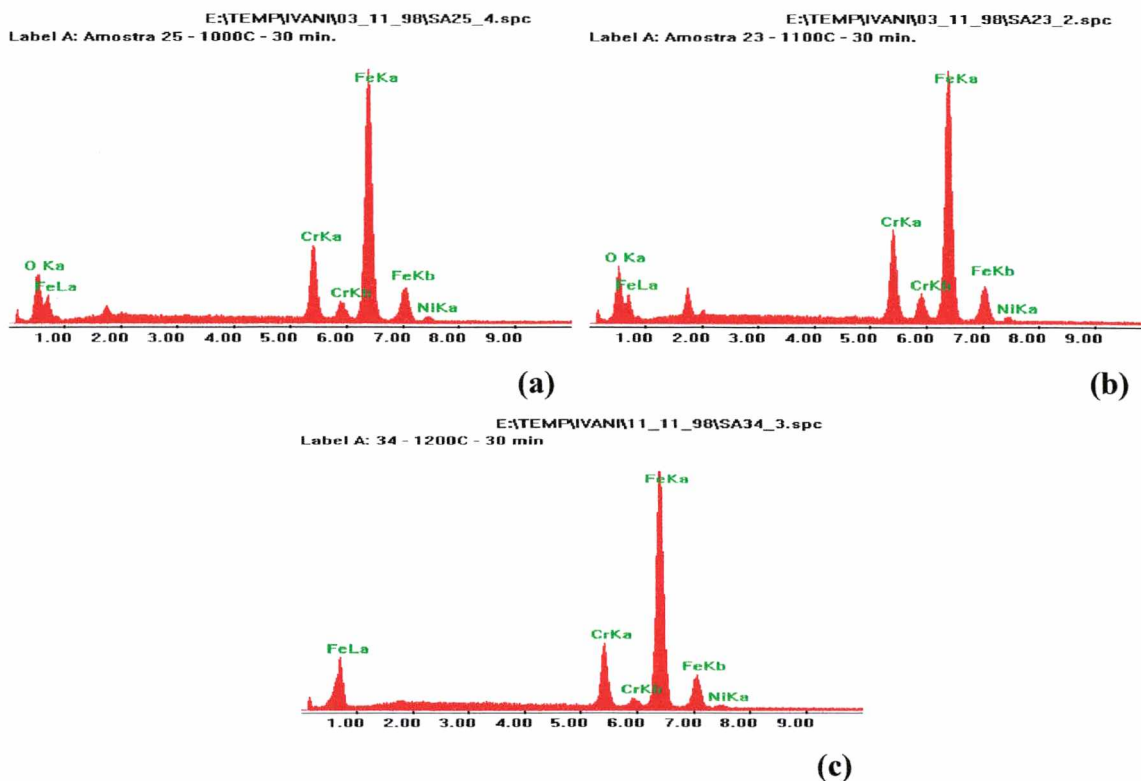
Na figura 4.25 são apresentados os espectros de energia dispersivo da superfície das amostras sinterizadas em temperatura de 1000 °C (a), de 1100 °C (b) e de 1200°C (c). Nas amostras processadas a 1000 °C e 1100 °C pode-se observar a presença do pico de oxigênio, não sendo mais detectado na temperatura de 1200 °C. Portanto, a sinterização superficial deficiente observada nas temperaturas de 1000 a 1100 °C (figura 4.24) é atribuída a presença de óxidos na superfície.

Observa-se também na figura 4.25, que a intensidade do pico do cromo aumenta quando a temperatura de processamento passa de 1000 para 1100 °C e diminui para 1200°C. Considerando os resultados apresentados no parágrafo A.2 figura 4.18, é de se esperar que a quantidade de cromo depositado na superfície aumente com a temperatura. Como na temperatura de 1200 °C não foi observada a presença de oxigênio na superfície da amostra, ocorre uma eficiente difusão do cromo no interior da amostra e, portanto, uma diminuição da concentração na superfície. Este efeito não acontece no caso da sinterização a 1000 e 1100 °C.



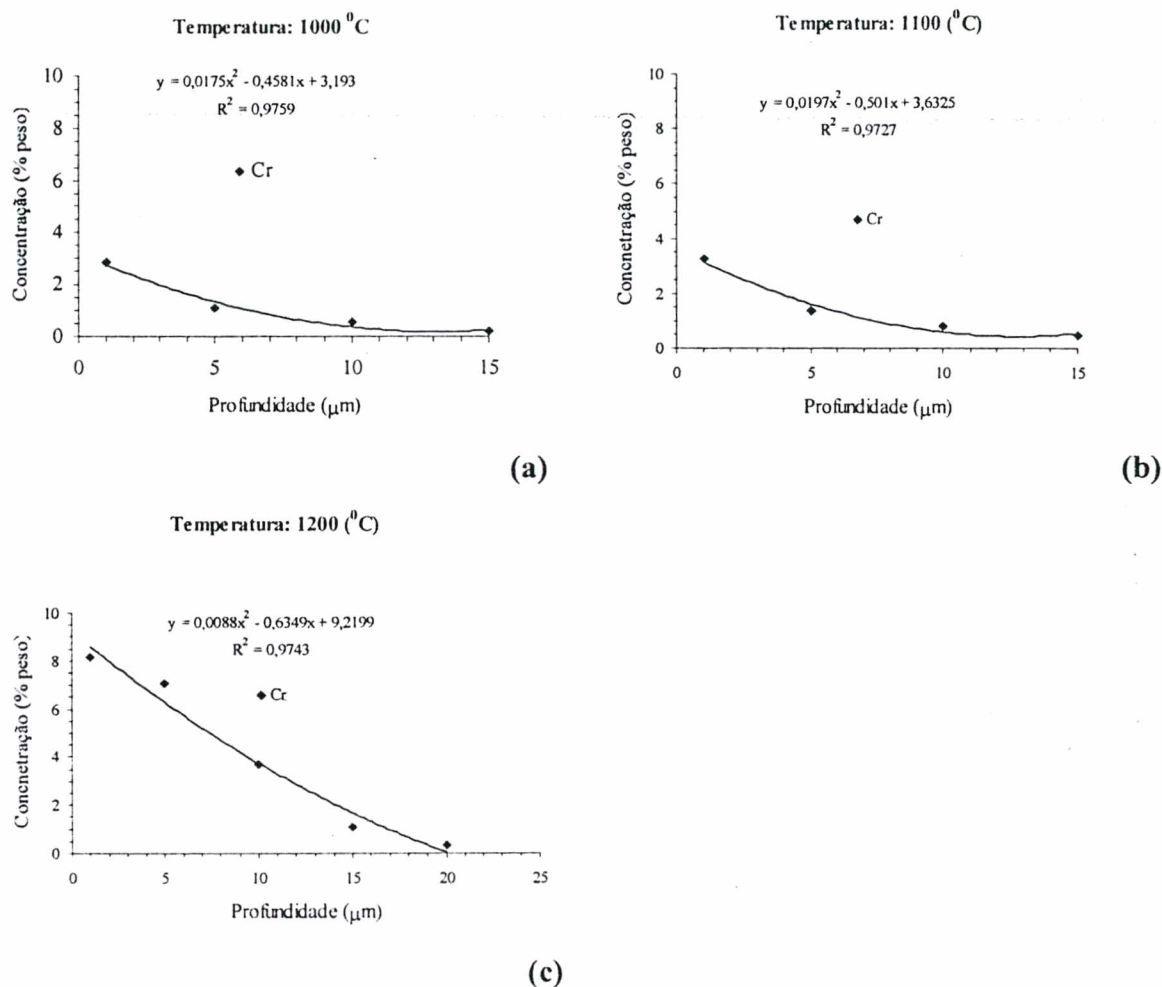
**Figura 4.24** – Imagens da superfície do topo de amostras sinterizadas na configuração ânodo, com cátodo de aço ABNT 310, a uma pressão de 10 Torr, tempo de 30 minutos, em atmosfera de 80 % Ar + 20% H<sub>2</sub> e temperaturas de: (a) 1200 °C, (b) 1150 °C, (c) 1100 °C, (d) 1050 °C, (e) 1000 °C.





**Figura 4.25** – Espectro identificando os elementos na superfície das amostras sinterizadas a: a) 1000 °C, b) 1100 °C e (c) 1200 °C.

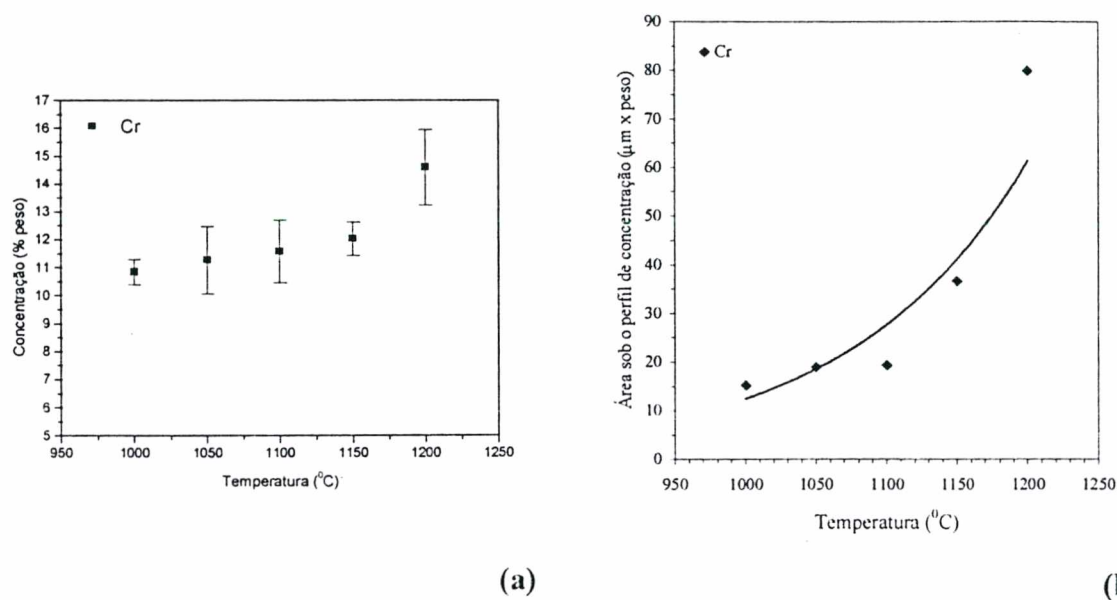
O perfis de concentração de cromo mostrados na figura 4.26 evidenciam claramente que quando a temperatura aumenta de 1000 para 1100 °C a concentração de cromo a 1  $\mu\text{m}$  de profundidade passa de 3 para 3,5%, enquanto que a 1200 °C é medido um teor superior a 8%. É possível, portanto, relacionar a diminuição da concentração do cromo na superfície da amostra sinterizada a 1200 °C com a alta taxa de difusão do cromo e não ocorrência da oxidação (pelo menos não detectada) na superfície. Estes resultados estão de acordo com as conclusões do parágrafo anterior, tratando da evolução da concentração do cromo em função da pressão.



**Figura 4.26** – Perfil de concentração interna do cromo em função do aumento da temperatura para: (a) 1000 °C , (b) 1100 °C e (c) 1200 °C

A evolução da concentração de cromo depositada na superfície da amostra e da área sob o perfil de concentração, proporcional a quantidade de cromo introduzido na amostra, em função da temperatura, é mostrada na figura 4.27. Como o acréscimo da temperatura é obtido através do incremento da potência transferida ao plasma, é de se esperar que a oferta de cromo aumente com o aumento da temperatura em função da pulverização catódica tensa. Foi observado nos resultados apresentados na figura 4.18, que a intensidade da linha espectral do cromo aumenta com a temperatura. Os resultados apresentados na figura

4.27 (a) mostram que o aumento da concentração de cromo na superfície não segue a evolução da linha do cromo. Por outro lado, observa-se que a quantidade total de cromo introduzida na amostra cresce, de forma acentuada, para temperatura acima de 1100<sup>0</sup>C.



**Figura 4.27** - Influência da temperatura sobre: (a) a concentração de cromo na superfície da amostra, (b) a área sob o perfil de concentração de Cr.

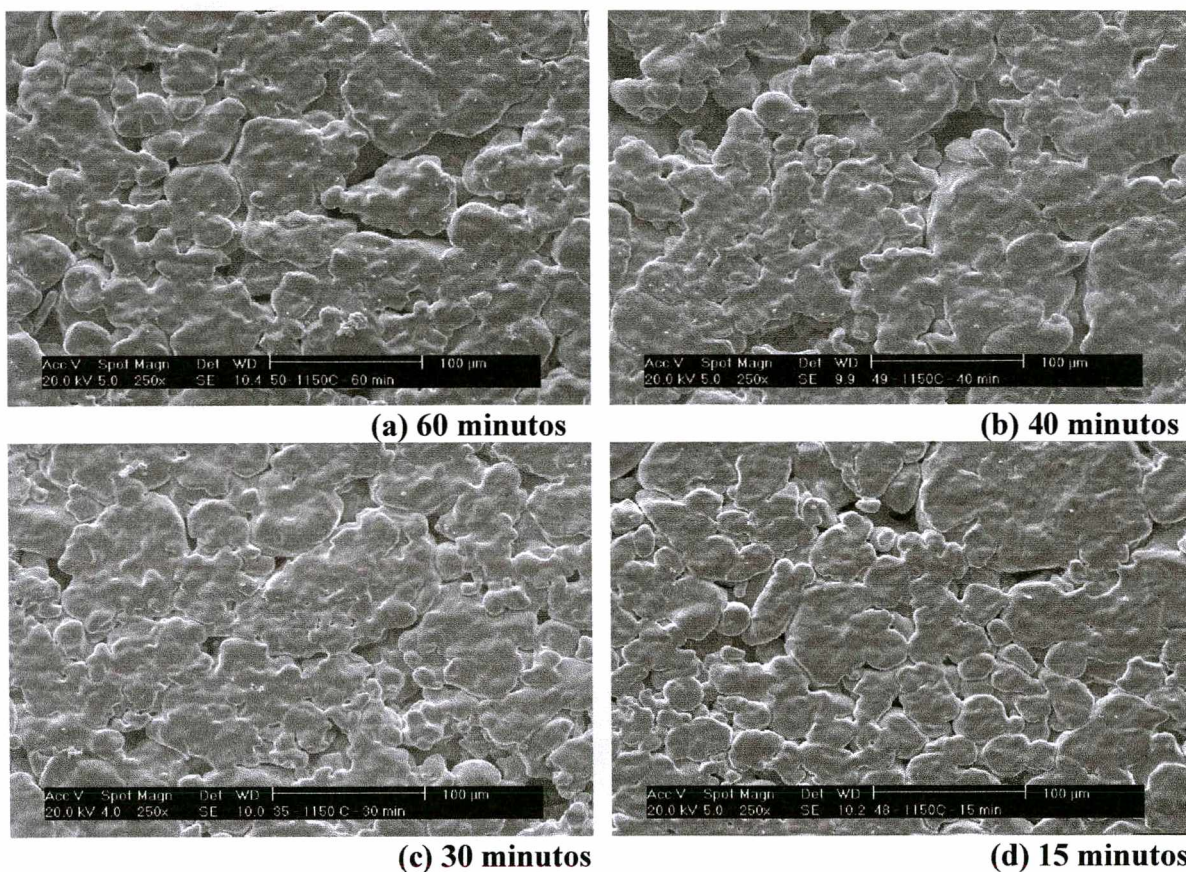
A partir destes resultados, pode-se concluir que a relativa estabilização da concentração de cromo na superfície é consequência da difusão do cromo que aumenta significativamente com a temperatura, sobretudo acima de 1100 <sup>0</sup>C. Na temperatura de 1200 <sup>0</sup>C, pode-se avaliar que na amostra sinterizada durante 30 minutos tem-se um valor de 80 (% Cr em peso x μm) numa camada de 20 μm, o que corresponde a um valor médio aproximado de 4% de cromo.



#### 4.9.3 - Variação da concentração do cromo em função do tempo de sinterização.

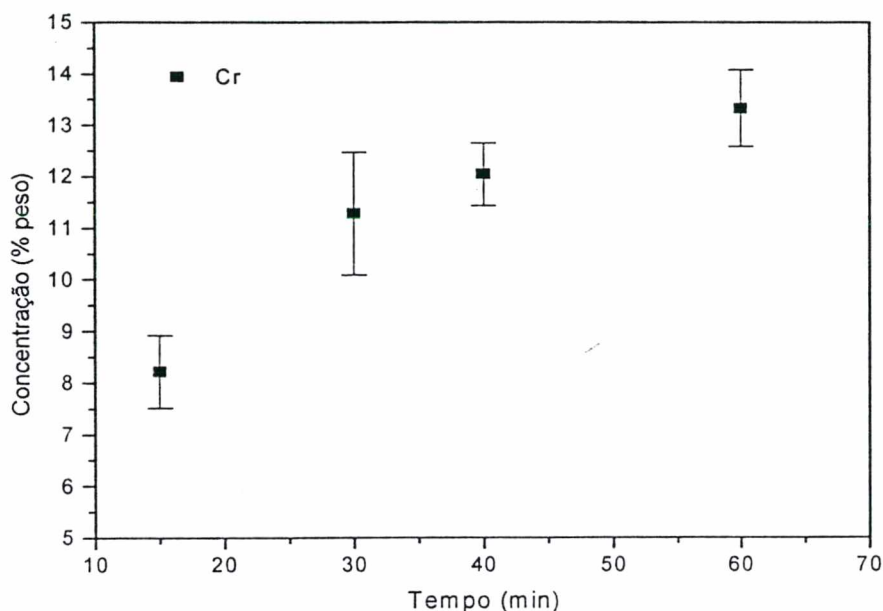
Para estudar a influência do tempo de sinterização, as amostras foram sinterizadas a 1150 °C na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>, em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s, na pressão de 10 Torr variando o tempo de 15 a 60 minutos.

Na figura 4.28 são apresentadas micrografias da superfície das amostras sinterizadas durante 60, 40, 30 e 15 minutos. As amostras apresentam um aspecto superficial claro, sem indicativo de contaminação. Observa-se uma evolução típica da sinterização, similar ao que ocorre na sinterização em forno convencional.



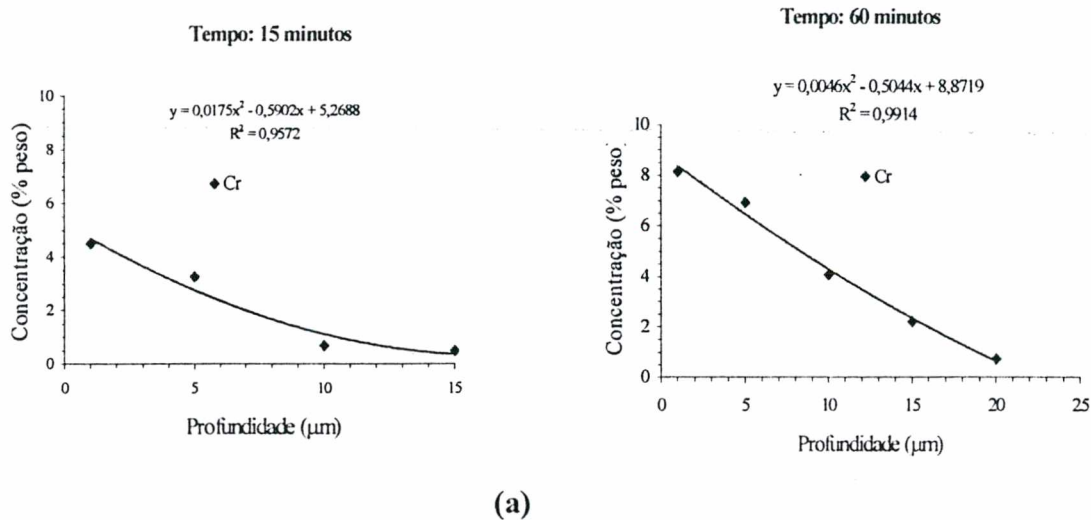
**Figura 4.28** – Imagens da superfície do topo das amostras sinterizadas na configuração ânodo, com cátodo de aço ABNT 310, na temperatura 1150 °C, a uma pressão de 10 Torr em tempos de: (a) 60 minutos, (b) 40 minutos, (c) 30 minutos e (d) 15 minutos.

Na figura 4.29, é mostrada a evolução do teor de cromo na superfície da amostra sinterizada a 1150 °C, em função do tempo. Para 15 minutos é medida uma concentração de cromo da ordem de 8% em peso, aumentando para 13% em 60 minutos.



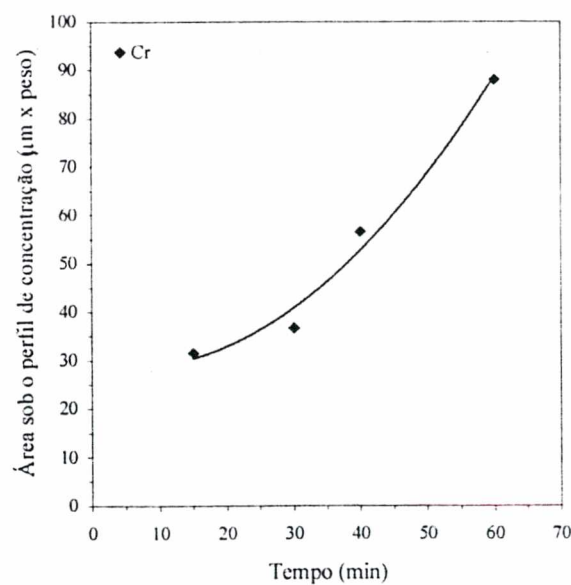
**Figura 4.29** - Variação da concentração de cromo na superfície da amostra sinterizada a 1150 °C em função do tempo.

Essa evolução não proporcional ao tempo pode ser explicada pelo aumento da difusão que também ocorre em função do teor de cromo na superfície. Este aumento da difusão do cromo é evidenciado na figura 4.30 onde são mostrados os perfis de cromo para tempos de 15 e 60 minutos.



**Figura 4.30** – Perfis de concentração de cromo em amostras sinterizadas a 1150 °C, durante: (a) 15 minutos e (b) 60 minutos.

Na figura 4.31 observa-se que a quantidade total de cromo introduzida na amostra aumenta de forma mais acentuada do que um aumento linear de acordo com a saturação observada na superfície (figura 4.29).

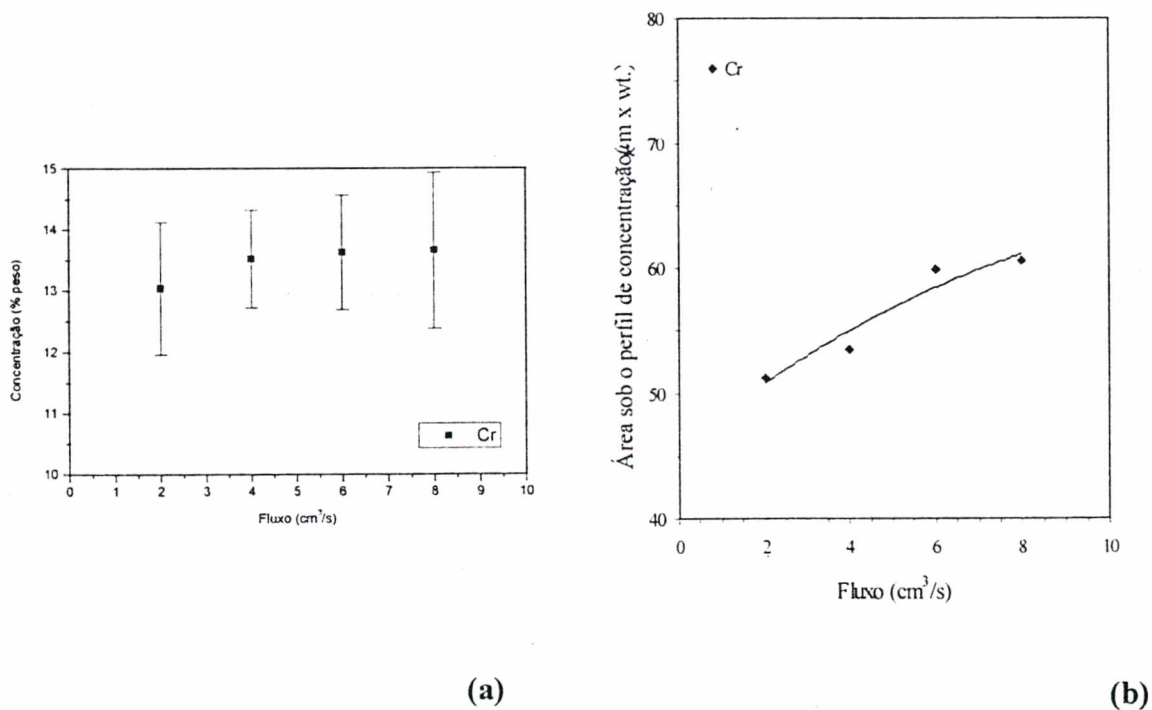


**Figura 4.31** –Evolução da área sob o perfil de concentração de Cr em função do tempo de sinterização.



#### 4.9.4 - Variação da concentração do cromo em função do fluxo da mistura gasosa.

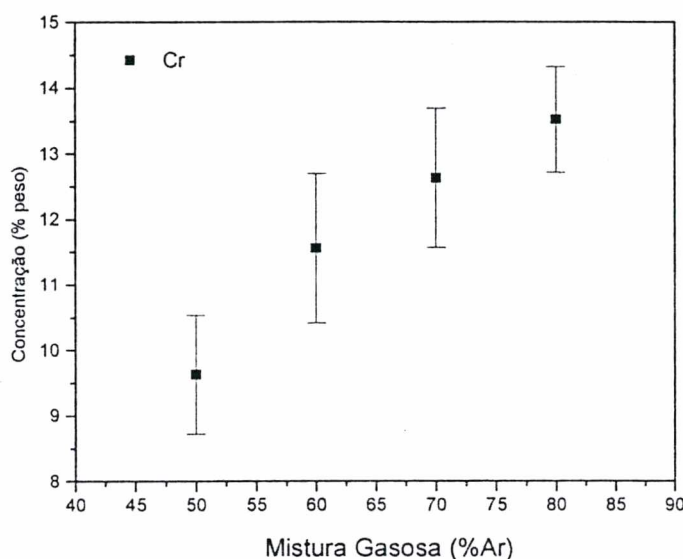
Para este estudo foram sinterizadas amostras, durante 40 minutos em mistura gasosa de 80% Ar + 20 % H<sub>2</sub>, na pressão de 10 Torr e temperatura de 1150 °C. O fluxo da mistura gasosa foi variado de 2 a 8 cm<sup>3</sup>/s. Na figura 4.32 são apresentadas a evolução da concentração de cromo depositado na superfície (a) e da quantidade deste elemento introduzida na amostra (b). Pode-se observar que a concentração na superfície não muda e que a quantidade de cromo introduzida na amostra aumenta levemente. Este leve aumento de cromo difundido na amostra pode ser atribuído a um aumento de oferta de cromo quando aumenta-se o fluxo da mistura gasosa.



**Figura 4.32** – Influência do fluxo sobre: (a) a concentração de cromo na superfície da amostra, (b) a área sob o perfil de concentração de Cr.

#### 4.9.5 - Variação da concentração do cromo em função da mistura gasosa.

Para este estudo, as amostras foram sinterizadas durante 40 minutos na pressão de 10 Torr e temperatura de 1150 °C. O fluxo da mistura gasosa foi mantido constante em 4 cm<sup>3</sup>/s, variando a proporção de argônio na mistura gasosa de 50 a 80%. Na figura 4.33 é apresentada a evolução da concentração de cromo depositado na superfície.

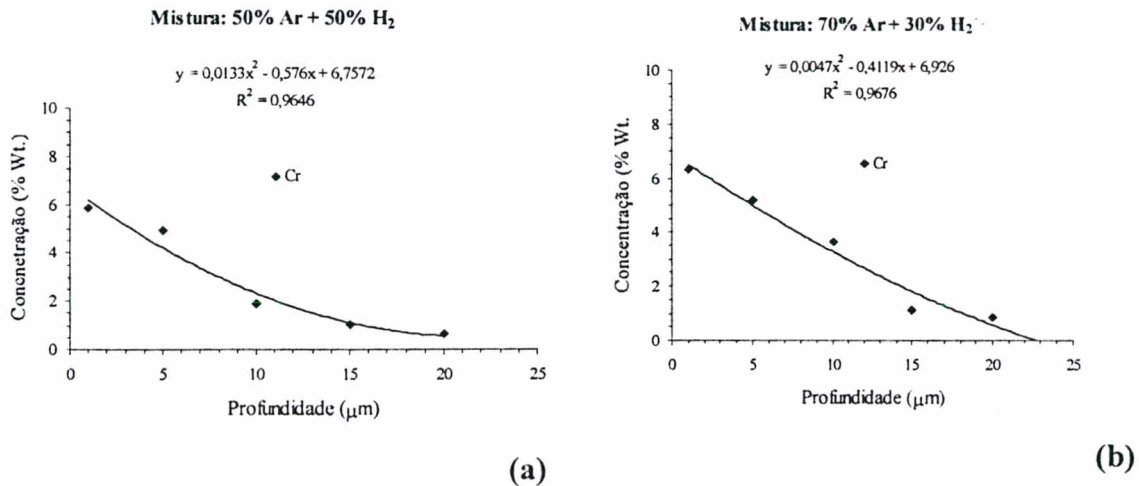


**Figura 4.33** - Influência da mistura gasosa sobre a concentração de cromo na superfície da amostra.

O crescimento da concentração de cromo depositado, em função do aumento da proporção de argônio na mistura gasosa, é decorrente da maior eficiência do sputtering. Mostra-se [25] que o coeficiente de sputtering aumenta com a massa do íon bombardeando o cátodo. O íon de argônio é mais pesado (40 u.m.a.) que o íon molecular de hidrogênio (2 u.m.a.), portanto, a concentração de átomos pulverizados cresce com o aumento da proporção de argônio na mistura gasosa. Disto também decorre uma camada com



maior teor de cromo quando aumenta a proporção de argônio na mistura gasosa, como pode ser observado na figura 4.34.



**Figura 4.34** – Perfil de concentração de cromo de amostras sinterizadas na pressão de 10 Torr, a 1150 °C durante 40 minutos em mistura gasosa: (a) 50 % Ar + 50 % H<sub>2</sub> e (b) 70% Ar + 30 % H<sub>2</sub>.

#### 4.10 - Conclusão.

Os resultados, mostram que elementos de liga podem ser depositados na superfície de uma amostra de ferro, durante a sinterização, usando o efeito do sputtering. Por difusão, é formada uma camada de, aproximadamente, 20  $\mu\text{m}$  contendo cromo quando o cátodo externo é constituído de aço inoxidável.

Quando o material pulverizado do cátodo tem afinidade com o oxigênio, como o cromo, é de fundamental importância que a atmosfera de processamento seja suficientemente pura. A formação de óxidos de cromo prejudica tanto a difusão do elemento de liga como a sinterização da amostra.

No reator usado para efetuar este trabalho, os parâmetros convenientes para o processamento são:

- Mistura gasosa composta de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>;
- Fluxo da mistura gasosa de 4 cm<sup>3</sup>/s;
- Pressão da mistura gasosa de 10 Torr;
- Temperatura de sinterização de 1200 °C;

## PARTE IV – Nitretação por plasma das amostras sinterizadas

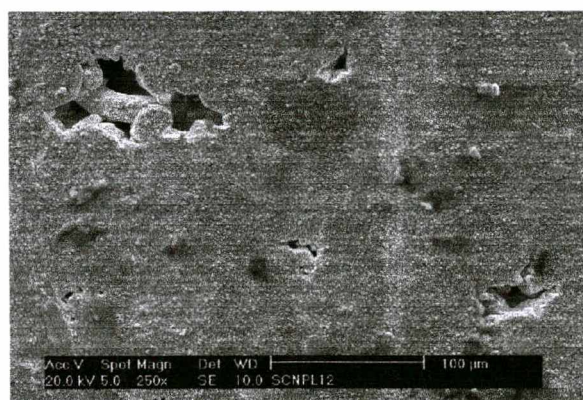
Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados da nitretação por plasma de amostras de ferro sinterizadas. As amostras foram nitretadas a 540 °C, em mistura gasosa constituída de 80 % N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub>, e fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s durante 2 horas, mantendo-se a pressão em 3 Torr. A sinterização por plasma foi processada na temperatura de 1150 °C, durante 60 minutos, com a pressão da mistura gasosa de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub> mantida a 10 Torr em fluxo de 4 cm<sup>3</sup>/s.

Numa primeira etapa foi realizada a sinterização e nitretação por plasma na configuração cátodo num ciclo térmico único. A título comparativo, amostras foram sinterizadas em forno numa atmosfera controlada de hidrogênio e a seguir nitretadas por plasma na geometria cátodo.

Na segunda parte, são apresentados resultados de sinterização e nitretação por plasma, num ciclo único, com a amostra colocada no ânodo. Com o objetivo de avaliar a influência do cromo introduzido na amostra sobre as características da camada nitretada, as amostras foram sinterizadas na primeira etapa com um ânodo de aço ABNT 1020 e numa segunda, de aço inoxidável ABNT 310.

#### ***4.11 - Estudo da nitretação por plasma na configuração cátodo, de amostras sinterizadas nos processos plasma e convencional.***

Na figura 4.35 são apresentadas as micrografias das superfícies na parte lateral das amostras sinterizadas e nitretadas por plasma na configuração cátodo. As amostras sinterizadas em fornos foram identificadas pela letra “a” e no processamento por plasma na configuração cátodo pela letra “b”.



(a)

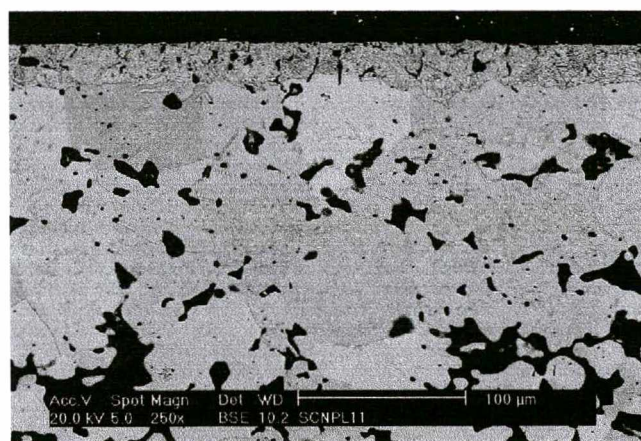


(b)

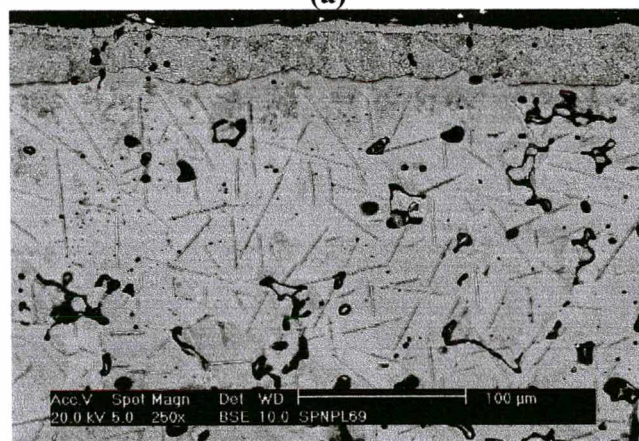
**Figura 4.35** —Micrografias da superfície da amostra nitretada por plasma na configuração cátodo e sinterizada nos processos: forno (a), por plasma na configuração cátodo (b).



É importante ressaltar que essas amostras foram compactadas em uma matriz com defeitos ocasionando um maior atrito na superfície na parte lateral da amostra e, portanto, uma porosidade superficial menor do que normalmente é observado. De qualquer forma, como a interpretação dos resultados é feita a partir do estudo comparativo, as conclusões são válidas. Pode-se observar um total fechamento da superfície nas amostras sinterizadas por plasma, enquanto que, na amostra sinterizada em forno, são observados poros. Este resultado está claramente relacionado com os mecanismos de sinterização ativada, discutidos na parte II deste capítulo. Nas imagens da seção transversal mostradas na figura 4.36, observa-se que a camada nitretada na amostra sinterizada por plasma é mais densa.



(a)



(b)

**Figura 4.36** — Imagem da camada nitretada por plasma na configuração cátodo, de amostras sinterizada nas condições: forno (a), por plasma na configuração cátodo (b).

Esse efeito é decorrente da menor porosidade superficial obtida na camada superficial, na sinterização por plasma. Observa-se, também uma camada nitretada composta mais espessa, bem como um grande número de agulhas de nitreto na imagem da figura 4.36 (b).

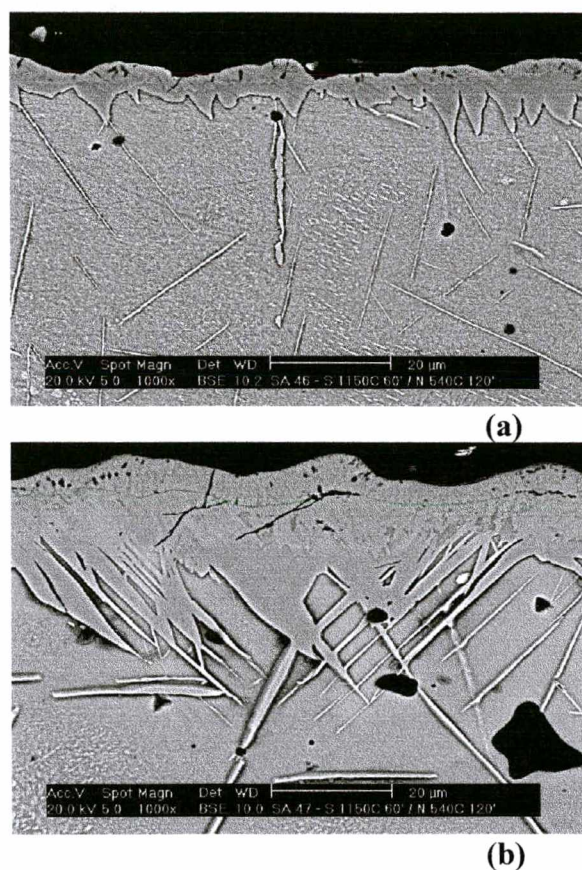
A microdureza Vickers, medida na camada composta, usando uma carga de 15 gramas, é igual como pode ser visto na tabela 4.3. Como esperado, a microdureza encontrada de 600 Vickers corresponde ao valor típico de nitretos de ferro.

**Tabela 4.3:** Microdureza Vickers medida na camada composta de amostras sinterizadas em forno e por plasma na configuração cátodo.

Processo de sinterização	Microdureza
Forno	600
Plasma cátodo	600

#### ***4.12 - Estudo da sinterização e nitretação por plasma na configuração ânodo com cátodo externo de aço ABNT 1020 e 310***

A sinterização e nitretação das amostras foram realizadas num ciclo único, com a amostra colocada no ânodo. Foram realizados dois experimentos, um com cátodo de aço 1020 e outro com aço inoxidável 310. Depois da sinterização, a potência transferida ao plasma foi reduzida até alcançar a temperatura de 540 °C e a mistura gasosa modificada a fim de realizar a nitretação. As micrografias da camada nitretada são mostradas na figura 4.37 (a) com cátodo de aço 1020 e (b) com cátodo de aço inoxidável.

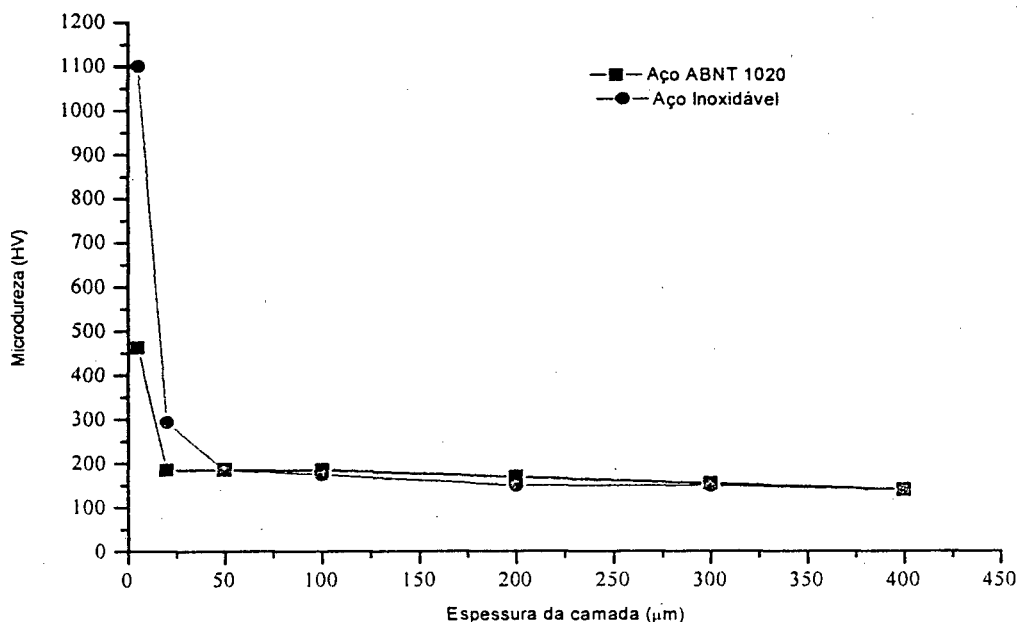


**Figura 4.37** – Micrografias da camada nitretada: amostra de ferro sinterizada com cátodo de aço ABNT 1020 (a) e amostra de ferro sinterizada com cátodo de aço ABNT 310 (b).

Na amostra sinterizada com cátodo externo de aço 1020, portanto sem introdução de elementos de liga, a espessura da camada composta fica em torno de 6  $\mu\text{m}$ . Na amostra sinterizada com cátodo externo de aço inoxidável, a espessura da camada composta fica em torno de 20  $\mu\text{m}$ . Foi observado, na parte III deste capítulo, que com cátodo de aço inoxidável e nas condições de sinterização usadas ou seja na temperatura de 1150  $^{\circ}\text{C}$  durante 60 minutos, o perfil de cromo varia de 8% a 1  $\mu\text{m}$  da superfície até 1% em peso a 20  $\mu\text{m}$ . A maior espessura da camada composta está, portanto, diretamente relacionada ao cromo que tem afinidade com o nitrogênio bem superior ao ferro. Os perfis de microdureza



das amostras processadas com cátodo de aço ABNT 1020 ou inoxidável, apresentados na figura 4.38, são mais uma evidência da influência do elemento cromo introduzido na camada superficial.



**Figura 4.38** – Perfil de microdureza das amostras sinterizadas e nitretadas por plasma num ciclo único com cátodo aço ABNT 1020 e aço inoxidável ABNT 310.

Pode-se observar que a microdureza na camada composta da amostra de ferro é de 600HV, enquanto que com a amostra contendo cromo obtém-se 1100 HV. Este resultado está de acordo com o trabalho de Inal e Ozbaysal [67] mostrando que a microdureza em aços nitretados, contendo 2% de cromo ou mais, alcança o valor de 1100HV na camada composta. Também, o perfil abrupto de microdureza observado é atribuído à atmosfera de nitretação rica em nitrogênio, fato já observado por outros autores [17,19,68], em particular em aços contendo 5% de cromo em peso.



## CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi estudado principalmente o processo de sinterização por plasma na configuração ânodo. Com o objetivo de melhor evidenciar os mecanismos de sinterização, resultados de sinterização no forno e por plasma em configuração cátodo foram também apresentados. É mostrado que a sinterização por plasma na configuração ânodo pode ser realizada eficientemente nas seguintes condições:

- mistura gasosa: 80% Ar + 20 % H<sub>2</sub>
- altura do cátodo de 25 mm ou 15 mm, com amostra de 10 ou 5 mm respectivamente
- pressão de 10 Torr

O estudo comparativo da sinterização em forno e por plasma na geometria cátodo e ânodo permitiu evidenciar que:

- no processamento por plasma na configuração cátodo o aquecimento da amostra resulta do bombardeamento direto dos íons de argônio ou hidrogênio, bem como dos neutrons rápidos na superfície da amostra. Ao mecanismo de sputtering e condensação de átomos preferencialmente nas regiões côncavas é acrescida a difusão superficial ativada, que resulta do bombardeamento da superfície pelas partículas pesadas, íons e átomos rápidos. A transferência de energia cinética durante as colisões com os átomos de ferro da superfície aumenta a mobilidade destes e, conseqüentemente, a sua difusão superficial. Como resultado é observada a formação de uma camada superficial de alta densidade.
- no processamento por plasma, na configuração ânodo, não há bombardeamento dos íons e átomos rápidos na amostra, o aquecimento ocorre por radiação de calor do

cátodo para o ânodo. Os átomos de ferro que são arrancados do cátodo, por difusão em fase gasosa, depositam-se na superfície da amostra. A alta taxa de deposição de átomos arrancados do cátodo, bem como a mobilidade reduzida destes, favorece a formação de pequenos pacotes de átomos em forma de pequenas partículas. O mecanismo de sputtering do cátodo e condensação de átomos nas regiões côncavas da superfície também resultam na formação de uma camada superficial densa.

Na amostra processada em forno a porosidade encontrada fica em torno de 8 %, enquanto que no processamento por plasma na configuração cátodo é observada uma camada com densidade da ordem de 1,5 % numa profundidade de 60  $\mu\text{m}$ . Na configuração ânodo a porosidade observada perto da superfície é da ordem de 2 % até uma profundidade de 40  $\mu\text{m}$ , aumentando a seguir de forma gradual até 8 % a 100  $\mu\text{m}$ .

A introdução de elementos de liga na superfície da amostra de ferro durante o processamento da sinterização por plasma, na configuração ânodo com cátodo de aço inoxidável, é mostrada na parte III do capítulo 4, Resultados e Discussões. Através de medidas de espectroscopia ótica de emissão é evidenciada a existência dos elementos ferro e cromo na fase gasosa, quando é usado um cátodo externo de aço inoxidável. Nas seguintes condições experimentais:

- mistura gasosa: 80 % Ar + 20 %  $\text{H}_2$
- fluxo da mistura gasosa: 4  $\text{cm}^3/\text{s}$
- pressão da mistura gasosa: 10 Torr
- temperatura de sinterização: 1200  $^\circ\text{C}$
- tempo de processo: 30 minutos

foi observado que a deposição e difusão dos átomos de cromo durante a sinterização

resulta na formação de uma camada de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de profundidade contendo cromo.

Finalmente, é mostrado que a sinterização e nitretação por plasma na geometria cátodo permite a obtenção de uma camada composta densa com aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de espessura. Na sinterização e nitretação por plasma na configuração ânodo com cátodo externo de aço ABNT 1020 e aço inoxidável ABNT 310, a camada nitretada da amostra encontra-se em torno de 6  $\mu\text{m}$  e de 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A maior espessura e microdureza da camada nitretada, observada na amostra processada com o cátodo externo de aço inoxidável, está relacionada com o cromo introduzido na amostra durante a sinterização.

## BIBLIOGRAFIA

1. Olveira, V. M., Aguias, M.R.; Nunes, C.A.; Caran, R. *Obtenção da Liga Ti-6Al-7Nb para Aplicações em próteses Ortopédicas*, Cinquentenário da ABM- **50 CONGRESSO ANUAL**, 01 a 04 de agosto de 1995, Águas de São Pedro - SP, vol. 6, pp.173-188.
2. Ristow, W. Jr.; *O Processo de Modelagem por Injeção de Pós Metálicos*, **11º CBCIMAT** - Águas de S. Pedro - 11 a 14 de Dezembro de 1994.
3. Zapata, W. C., *Estado atual da metalurgia do pó* - **ABM**, vol. 43 (361): 880-890, 1987.
4. Maliska, A. M., Klein, A.N., Souza, A.R., *Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si*, **Surface Coating Technology**; 70:175-179, 1995.
5. Maliska, A. M., Klein, A.N., Souza, A.R., Moreno, A., *Caracterização Superficial e Microestrutural de aços ao Mn e Si Sinterizados e Nitretados por plasma*, **Anais da I Semana da Conformação**, 673-694, julho, 1993.
6. Brunatto, S.F., *Nitretação por plasma de ferro sinterizado*, **Dissertação Mestrado**, UFSC, 1993.
7. Totic, M.M., Terezic, I., Gligoijevig, C.R. *Plasma nitriding of metal steel*. **Vacuum**, 40(1): 131-134, 1990.
8. Rie, K.T., Lampe, T.H., Eisenberg, S.T., *Surface treatment of PM - materials by plasma nitrocarburizing*. **PM 86, International Powder Metallurgy Conference and Exhibition**, Dusseldorf, Germany, Part 1 - Verlag Schmid GmbH Freiburg, 361-364, 1986.
9. Bochini, G.F. et alii., *Ion-nitriding of sintered steels present situation and perspectives*. **MPR**, 772-778, Nov. 1990.
10. Molinari, A. et alii., *Microstructural and mechanical characterization of ion-nitrided surfaces of sintered steels*. Proc. "PM into 1990's" - Londres, 29: 407-414 - July, 1990.
11. Rosso, M., Scavino, G. & Ubertalli, G., *Plasma nitriding and nitrocarburizing of sintered steels*. Proc. "PM into 1990's" - Londres, 64: 264-265 - July, 1990.
12. Rembges, W., *Plasma nitriding of PM parts*. **MPR**, 765-768, November, 1988.

13. Bas. J.A. & Molins, C. Nitriding applied to PM parts. PM 86, **International Powder Metallurgy Conference and Exhibition**, Dusseldorf, Germany, “ *Horizons of powder Metallurgy* “, *Part 1*, Verlag Schmid GmbH Freiburg, 365-368, 1986.
14. Rembges, W., *Fundamental Applications and Economical Considerations of Plasma Nitriding*, **ASM International Conference**, Cleveland, Ohio, 1879-198, 1986.
15. Edenhofer, B. *Physical and metallurgical aspects of ionitriding. Part 2 - Heat treatment of metals*, 2: 59-67, 1974.
16. Jones S, C.K., et alii, *Ion nitriding*, 71-77.
17. Spalvins, T., *Tribological and microstructural characteristics of ion-nitrided steels. Inter. Conf. on Metallurgical Coatings*, San Diego, CA, USA, 157-163, April, 1983.
18. Hombeck, F. *Forward view of ion nitriding applications. International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, 169-178, 1987.
19. Edenhofer, B. *Production Ionitriding*, **Metal Progress**, 38-42, March, 1976.
20. Muzart, J.L.R.; *Plasma Sintering of AISI 316 L Stainless Steel: The influence of the processing cycle on the Samples Density. Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials; Part 3*, p.77-84, MPIF, 1997
21. Batista, V. J., et alii. *Sintering Iron Using na Abnormal Glow Discharge. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n.8, p.55-62, 1998.
22. Brunatto, S.F., “*Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elemento de liga em descarga elétrica de cátodo oco*”. **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis-SC, maio, 2000.
23. V.J.Batista, M. Mafra, J.L.R. Muzartt, A. N. Klein and N. Back; *Plasma Sintering: a Novel Process for Sintering Metallic Components. Trans Tech Publications*, Switzerland, , Vols. 299-300, pp.249-253, 1999.
24. Grun R., *Combination of Different Plasma Assisted Processes with Pulsed D.C., Surface and Coating Technology*, n.74-75, pp.598-603, 1995.
25. Chapmann B., *Glow Discharges Processes*, New York, USA, **John Wiley & Sons**, 1980.
26. Ricard, A., *Reactive Plasmas*. 1<sup>st</sup> ed. Paris – França, **Société Française du Vide**, 180 p., 1980.

27. Raizer, Y. P., *Gas Discharges Physics.*, 1<sup>st</sup> ed. Berlin, Germany, **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, 445 p., 1991 (corrected 2<sup>nd</sup> printing 1997).
28. Roth, J.R., *Industrial Plasma Engineering, V.1- Principles.* London, UK, **The Institute of Physics**, 538 p., 1995.
29. v. Engel, A., *Ionized Gases.* 2<sup>nd</sup>., New York, USA, **American Institute of Physics**, 325 p., 1965 (ed.1994).
30. Tomic, M.M., et alli. *Plasma Nitriding of Powder Metal Steel.* **Vacuum**, V.40, N1, pp. 131-134, 1990
31. Klein, A.N., Klausmann, R., Oberacker, R., Thümmeler, F., *Relevance of liquid phases in sintering of high-strength PM steels.* Proc. **Powder Metallurgy** Group Meeting, Harrogate, October 1984.
32. Thümmeler F., Oberacker R., *Introduction to Powder Metallurgy.* 1<sup>st</sup> ed, London, UK, **The Institute of Materials**, 332 p., 1993
33. Klein, A.N., *Desenvolvimento de Aços Sinterizados Nitretados por Plasma.* PADCT, **Projeto de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico**, 1991.
34. Michel H., et alli. *Progress in the Analysis of the Mechanisms of Ion Nitriding.* **Surface and Coatings Technology**, n.72, p. 103-111, 1995.
35. Rembges, W., et alli., *Ion Nitriding Application Growth for Automotive Components.* **Metallurgia**, pp. 177-178, May, 1991
36. Klein, A. N., *Notas de aula da Disciplina "Metalurgia do Pó"*, CPGEM, UFSC, 1995.
37. ASTM, *Metal Handbook. Powder Metallurgy*, V.7, 9<sup>th</sup> ed. 1984
38. Bergquist, B. *Property Variation in Sintered Steel: Design of Experiments.* **The International Journal of Powder Metallurgy**, V.33, N.2, p.30-40, 1997.
39. Lindsted, U. et alli. *Influence of Porosity on Deformation and Fatigue Behavior of P/M Austenitic Stainless Steel.* **The International Journal of Powder Metallurgy**, V.33, n.8, p.49-61, 1997.
40. Degoix, C.N., et alli. *Effect of Lubrication Mode and Compaction Temperature on the Properties of Fe-Ni-Cu-Mo-C.* **The International Journal of Powder Metallurgy**, V.34, n.2, p. 29-33, 1998.
41. Hamiuddin, M. *Correlation Between Mechanical Properties and Porosity of Sintered Iron and Steels – A Review.* **Powder Metallurgy International**, V.18, n. 2, p.73-76, 1986

42. Bocchini, G.F. *Influences of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials*, MPR, p. 829-832, Nov. 1986.
43. Tandon, R., German, R.M., *Sintering and Mechanical Properties of a Boron – Doped Austenitic Stainless Steel*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V.34, N.1, p.40-49, 1998.
44. Degoix, C.N. et alli., *Effects of Sintering Parameters on the Mechanical Properties of a Fe-2Cu-2Ni-0,9Mo-0,8C Steel*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V.34, n.6,p.57-67, 1998.
45. Peterson, J. E., Small, M., *Physical Behavior of Water – Atomized Iron Powders: Particle Size Distribution and Apparent Density*. **The International Journal of Powder Metallurgy**. V29, N2. p.131-137, 1993.
46. Smith L. N., P.S., *On-Line Control of Apparent Density: Computer Simulation and Analysis*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v. 34, p. 47-55, 1998.
47. Kaufman, S. M. *Oxygen in Iron and Steel Powder*. **Proceedings of advances in Powder Metallurgy x Particulate Materials**, v. 1, p. 135-149, MPIF, 1994.
48. Drawin H.W., *Physique Atomique et Moleculaire des Plasmas, Chapitre I*, Orsay, Setembre, 1980.
49. Mason, R.S., Allott, R. M. *The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by fast Neutrals*. **J. Phys. D. Appl. Phys.**, v.27, p2372 – 2378. 1994.
50. Abril, I., et alli. *Energy Transfer Processes in Glow Discharge.*, **J. Vac. Sci. Tchol. A.**, v.4, n.3, p.1773-1778, 1986.
51. Mason, R.S., Pichilingi, M., *Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experimental*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.27, p. 2363-2371, 1994.
52. Ricard, A., *Spectroscopie des Plasmas Moleculaires et CINETIQUES des Etats Excites*, **Rapport L.P.**, 187, Mars, 1981.
53. Batista, V.J., *Desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma*, **Tese**, UFSC,1998.
54. Cherrington, B. E., *Gaseous Eletronics and Lasers*, 2ª Edição..
55. Tibetts, G.G., *Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding*, **J. Appl. Phys.** 45 (11): Nov., 1974

56. Edenhofer, B., *Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding*, Part 1, **Heat Treatment of Metals**, 2:23-28, 1974.
57. Ricard, A., *Discharges in N<sub>2</sub> flowing gas for steel surface Nitriding*, **Revue Phys. Appl.** vol. 24, 251-256, 1989.
58. Hudis, M., *Study of Ion-Nitriding*, **J. Appl. Phys.** 44: 1489-1496 April, 1988.
59. Metil, E., Inal, O.T., *Formation and Growth of Iron Nitrides during Ion-Nitriding*, **J. of Materials Science**, 22; 2783-2788, 1987.
60. Petitjean, L., Ricard, A., *Emission spectroscopy study of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge for metal surface nitriding.*, **J. Phys. D., Appl. Phys.**, 17:919-929, 1984.
61. Ricard, A., Oseuera, P., Michel, H., and Gantois, M., *Active species in microwave post discharge for steel-surface nitriding*, **IEEE Transactions on Plasma Science**, 18 (6): 940-944, 1990.
62. Szasz, A., Fabian, D.J., and Szaszne-Csih, Z., *Nitriding of Stainless Steel in a Rf plasma.*, **J. Appl. Phys.**, 66 (11):5598-5601, 1989.
63. Figueiredo, R.S., *Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia Mössbauer.*, **Dissertação**, UFSC, 1991.
64. Klein, A. N., et alli. *Development of New High Strength Sintered Steels Containing Silicon and Manganese.* **MPR**, V.39, N.6, Jun, 1984
65. Salak, A. et alli. *The Dependence of Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts upon Porosity*, **Powder Metallurgy**, v.6, n.3, pp. 128-132, 1974.
66. Fontana, L.C., *Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema Modificado Triodo Magnetron-Sputtering*, **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC, Brasil, agosto de 1997.
67. Inal, O. T. & Ozbaysal, K., *Mechanism of Ion Nitriding in Cr, Al and Cr + Al containing 1040 Steel*, **International Conference on Ion Nitriding**, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvis, ASM, pg. 31-36, 1987.
68. Spalvis, T. *Frictional and Structural Characterization of Ion -Nitrided low and High Chromium Steels*, **J. Vac. Sci. Technol. A**, 3 (6): 2329-2333, Nov/Dec, 1985.